

PHD ÉRTEKEZÉS

DIÓDALÉZERES FOTOAKUSZTIKUS BERENDEZÉS
LÉGKÖRI VÍZGŐZMÉRÉSEKHEZ

ÍRTA:

SZAKÁLL MIKLÓS

TÉMAVEZETŐK:

DR. SZABÓ GÁBOR

EGYETEMI TANÁR, AZ MTA LEVELEZŐ TAGJA

DR. BOZÓKI ZOLTÁN

TUDOMÁNYOS FŐMUNKATÁRS

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

OPTIKAI ÉS KVANTUMELEKTRONIKAI TANSZÉK

2005

B 4149

Tartalomjegyzék

| | |
|---|----------|
| 1. Bevezetés | 1 |
| 2. Tudományos előzmények | 3 |
| 2.1. Az atmoszférikus vízgőz mérésének jelentősége | 3 |
| 2.2. Vízgőz mérése légköri kutatásokban | 6 |
| 2.2.1. <i>In-situ</i> mérések | 7 |
| 2.2.2. Légköri folyamatok kísérleti modellezése: az AIDA kamra | 8 |
| 2.3. Légköri vízgőz mérésére használt mérőeszközök | 10 |
| 2.3.1. Tükrös harmatpontmérők | 13 |
| 2.3.2. Lyman- α higrométerek (FISH, FLASH) | 15 |
| 2.3.3. LIDAR és DIAL mérőrendszerek | 19 |
| 2.3.4. Szilárdtest szenzorok | 21 |
| 2.3.5. Optikai abszorpciós spektrométerek | 25 |
| 2.3.6. Vízgőzmérő rendszerek összehasonlítása | 30 |
| 2.4. Fotoakusztikus mérőeszközök | 31 |
| 2.4.1. Lézerek: a fotoakusztikus rendszerek fényforrásai | 34 |
| 2.4.2. A fotoakusztikus mérőkamra | 37 |
| 2.4.3. A fotoakusztika alkalmazási területei | 38 |
| 2.4.4. A diódalézeres fotoakusztikus mérőberendezések fejlesztési lehetőségei | 40 |

| | |
|--|-----------|
| 3. Tudományos eredmények | 42 |
| 3.1. Mérési eszközök és módszerek | 42 |
| 3.1.1. A méréseimhez használt fotoakusztikus rendszer építőelemei . . . | 42 |
| 3.1.2. A fotoakusztikus rendszerek kalibrálására szolgáló módszerek . . . | 51 |
| 3.1.3. A lézer működési paraméterek optimalizálása | 53 |
| 3.2. A fotoakusztikus mérőrendszer érzékenységének javítása | 54 |
| 3.2.1. Amplitúdó-modulált diódalézer fényforrású rendszer jellemzése . . | 55 |
| 3.2.2. A hullámhossz-moduláció hatása az érzékenységre | 57 |
| 3.2.3. Nyomáskövető hullámhossz-moduláció | 65 |
| 3.2.4. Hullámhossz-moduláció optimalizálása különböző nyomástartományokra | 68 |
| 3.2.5. Repülőgépre telepíthető fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer érzékenységének vizsgálata | 71 |
| 3.2.6. A fotoakusztikus rendszer érzékenységének növelését célzó kísérletek eredményeinek összefoglalása | 76 |
| 3.3. A rendszer mérési pontosságának fenntartása változó környezeti körülmények esetén | 77 |
| 3.3.1. A fotoakusztikus jel nyomásfüggésének figyelembe vétele | 78 |
| 3.3.2. A fotoakusztikus jel hőmérsékletfüggésének figyelembe vétele . . . | 80 |
| 3.3.3. Eljárás a fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvencia változásának követésére | 83 |
| 3.3.4. Eljárás a diódalézer hullámhosszának stabilizálására fotoakusztikus mérésekhez | 93 |
| 3.4. A fotoakusztikus vízgőzmérő berendezések tesztelése légköri mérésekhez . | 100 |
| 3.4.1. A fotoakusztikus rendszer érzékenysége és dinamikus mérési tartománya | 100 |
| 3.4.2. A fotoakusztikus rendszer válaszüzeje | 104 |

| | |
|--|------------|
| 3.4.3. Vízgőz mérése atmoszférikus modellkísérletekben | 105 |
| 3.4.4. A mérőberendezés szelektivitásának vizsgálata szimulált légköri mérésekben | 107 |
| 3.4.5. A repülőgépre telepített fotoakusztikus mérőrendszer | 109 |
| 4. Összefoglalás | 111 |
| 5. Summary | 113 |
| Köszönetnyilvánítás | 118 |

1. fejezet

Bevezetés

Az ENSZ 1992-ben a Rio de Janeiro-ban megtartott Környezet és Fejlődés elnevezésű konferencián meghirdette az Agenda 21 nevű programot a fenntartható fejlődésért. A program a fejlődés minden területére kiterjed, különös tekintettel a környezetvédelem kérdéseire. Az Agenda 21 9. fejezetében ajánlást fogalmaz meg olyan eljárások kidolgozására, melyekkel az atmoszférában található szennyeződések és az üvegházhatást előidéző gázok koncentrációját folyamatosan figyelemmel lehet kísérni, illetve a globális klímára veszélyes hatással lévő kritikus mennyiségét meg lehet határozni.

A légkör összetételéről az atmoszféra bonyolult szerkezete és hatalmas mérete miatt igen kevés információnk van. A jelenlegi atmoszféra-kutatások leginkább a felső troposzférikus és alsó sztratoszférikus rétegre irányulnak, ahol azok a legfontosabb fizikai és kémiai folyamatok játszódnak le, melyek döntően befolyásolják a légkör tisztulását és a Föld éghajlatát. Példaként említhető, hogy ebben a légrétegben található az úgynevezett cirrus felhők, melyekben lejátszódó heterogén kémiai reakciók fontos szerepet játszanak az ózon lebontásában.

A vízgőz a légkör egyik legfontosabb összetevője. Nemcsak az üvegházhatásban és a felhőképződésben játszott szerepe miatt van fontos hatással a globális klíma és a helyi időjárás alakulására, hanem felelős például az egyes légrétegek közti hő cseréjéért is. Ugyanakkor a vízgőz nagy pontosságú mérése igen körülményes. Ugyan már a XVIII. században, amikor az időjárás megfigyelése és előrejelzése az érdeklődés középpontjába

került, készítettek a levegő páratartalmának meghatározására alkalmas berendezéseket, de a magasabb légköri tartományokban lévő kis mennyiségű vízgőz kimutatása csak az utóbbi évtizedekben vált fontos kutatási témává, ezért általánosan elfogadott, megfelelően pontos és érzékeny vízgőzmérő rendszer még nem terjedt el a légkörkutatásban.

A Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén 10 éve folynak kutatások vízgőz mérésére alkalmas fotoakusztikus mérőberendezés fejlesztésére. A fotoakusztikus mérési technika kutatása a múlt század 70-es, 80-as éveiben történt széles körű felhasználása után visszaesett, majd a diódalézerek elterjedésével vált ismét versenyképes eljárássá különböző gázok kis mennyiségeinek kimutatásához. A dolgozatomban bemutatott kutatások célja fotoakusztikus elven működő vízgőzmérő rendszer alkalmassá tétele légköri körülmények közötti mérésekhez.

Dolgozatom első részében a légköri vízgőzkutatások során leggyakrabban használt mérőműszerekről adok összefoglaló áttekintést, majd a fotoakusztikus effektusról általában, és részletesebben a diódalézeren alapuló fotoakusztikus mérőberendezésekről írok. A tudományos eredményeimet leíró fejezet első részében a fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer légköri mérésekhez szükséges érzékenységeinek elérését célzó munkámat mutatom be. A fejezet következő részében a fotoakusztikus rendszer mérési pontosságát növelő eljárásokat és módszereket írom le. Ezen belül az atmoszférikus mérések során fellépő nyomás- és hőmérsékletváltozások hatásának kompenzálására, a lézer hullámhossz-stabilitásának javítására és a mérőkamra rezonancia-frekvencia változásának követésére általam bevezetett eljárásokról adok áttekintést. Az utolsó részben a rendszer légköri kutatásokban való alkalmazhatóságát demonstrálom szimulált sztratoszférikus körülmények között, különös tekintettel az érzékenységre, a mérési tartományra, a válaszidőre és a szelektivitásra. A dolgozatban leírt új eljárások alkalmazásával a fotoakusztikus rendszer alkalmassá vált gyorsan változó légköri körülmények közötti mérések végzésére, és egy, az Európai Unió által támogatott projekt keretében utasszállító repülőgép fedélzetére telepítve végez méréseket 2004 decemberétől.

2. fejezet

Tudományos előzmények

2.1. Az atmoszférikus vízgőz mérésének jelentősége

A látóhatár gyakran még a legverőfényesebb napokon is párába vész, a messzi hegyek elmosódott körvonalúaknak és szürkésnek látszanak. A levegő átlátszóságát korlátozó anyag egy része por és más szennyező anyag, legnagyobb része azonban víz. Ha a levegő lehűl, a vízgőz parányi vízcseppek formájában kicsapódik. Ezek a cseppek alkotják a felhőket, a ködöt és a látóhatárt ködbe borító párát is. A felhő- és ködképződés tanulmányozásához a légkör vízgőztartalmának mérése kiemelt fontosságú feladat, ugyanakkor a vízgőz fontos szerepet játszik nagyon sok más, a légkörben lejátszódó kémiai és fizikai folyamatban is: a légkör tisztító mechanizmusaiban fontos szerepet játszó OH -gyökök forrása [1], közreműködik a felső és alsó légrétegek közti hőcserében, emellett az üvegházhatásban nagy szerepet játszó gáz. [2].

A Föld légkörében a természetes és ipari kibocsátású nyomgázok főként oxidáció útján bomlanak le. Az oxidáció általában szabad gyök reakciók láncolatán keresztül megy végbe [1]. A légkör legfontosabb oxidánsa az OH , ami leginkább az ózon fotolízisével keletkezik és nagyon sok atmoszférikus gázzal képes reakcióba lépni. Az OH hozzájárul a légkör öntisztulásához, a szennyező gázok lebomlását segíti. Az OH -gyökök a reakciók során nem bomlanak le és tűnnek el, hanem a katalitikus ciklusok során újra keletkeznek. A nagy reakcióképesség és az aránylag magas koncentráció teszi az OH -t a légkör egyik legfontosabb reagensévé.

A troposzférában keletkező OH -gyökök keletkezési folyamatának alapja az ózon 340 nm hullámhossz alatti fotolízise, melynek során elektromosan gerjesztett oxigénatom keletkezik:



Az O^1D atomok egy része vízgőzzel való reakció során hidroxil-gyököt képez:



Mivel a troposzférában a vízgőz mindenütt jelen van, és a 2.2 reakció sebességi állandója nagy, az O^1D atomok $\sim 10\%$ -a hidroxil-gyököt képez.

Az OH -gyökök légköri tisztító mechanizmusai közül talán a legfontosabb folyamat a szén-monoxid oxidációja. Ennek során a mérgező CO -ból CO_2 keletkezik:



A keletkező atomi hidrogén O_2 -vel reagálva hiperoxidot (HO_2) képez, ami például nitrogén-oxid oxidációján keresztül visszaalakul OH -vá.

Az előzőhöz hasonlóan fontos reakció a metán oxidációja, melynek során az OH felvesz egy hidrogén atomot és víz keletkezik[1]:



A szerves vegyületek közül az alkánok és az izopropén is főként az OH -val való reakció során bomlik le, akár csak a légkörben lévő szervesetlen vegyületek. Az NO_2 és az SO_2 oxidációja során például savas molekulák – salétromsav és kénsav – keletkezik. Ez utóbbi kis gőznyomása miatt könnyen adszorbeálódik az aeroszol részecskékre, és a jól ismert savas esők formájában jut vissza a földfelszínre.

A vízgőz fontos szerepet játszik a légköri energia-transzport folyamatokban is: az óceánok felszínéről elpárolog, energiát von el az óceánból, a felszálló meleg levegő pedig a magasabb légrétegekbe juttatja. Innen függélyes vagy a felszínnel párhuzamos

légáramlatok útján más, alacsonyabb hőmérsékletű légrétegekbe kerülve kicsapódik, ami energiefelszabadulással jár. Így a látens hő szállításán keresztül a vízgőz fontos szerepet játszik az egyes légrétegek közti energiacsereiben.

Mint az egyik legfontosabb üvegházhatásért felelős gáz, a vízgőz szerepet játszik a Föld sugárzási egyensúlyának biztosításában. A Föld felszínéről kibocsátott és a légkörből ténylegesen kilépő hosszúhullámú sugárzás intenzitás-különbségének vizsgálata azt mutatta, hogy szoros kapcsolat áll fenn a légkör vízgőztartalma és az üvegházhatás között [2]. Azokon a területeken, ahol az üvegházhatás nagyobb (ilyen például az Egyenlítő környéke és az óceánok), nagyobb a légkörben található vízgőz koncentrációja, míg azokon a területeken, ahol az üvegházhatás kisebb, mint a pólusok és a szárazföldek, a vízgőz koncentrációja is kisebb. Ezek a megfigyelések egybevágóak Arrhenius 1896-ban valamint Manabe és Wetherald 1967-ben közzétett elméletével, mely a vízgőz pozitív visszacsatoló hatását valószínűsíti. Erről a hatásról a következő egyszerű kép adható. A légkörben található szén-dioxid és más üvegház gázok mennyiségének növekedése a Föld felszínének melegedéséhez vezet, ami sugárzás útján melegíti magát a légkört is. A vízgőz telítési gőznyomásának hőmérsékletfüggése miatt a légkör vízgőztartalma megnő a hőmérséklet emelkedésével. Azonban így a vízgőz által okozott üvegházhatás következtében a melegedés méginkább folytatódik. Ez a pozitív visszacsatolás jelenti az egyik legnagyobb bizonytalanságot a klímaváltozás előrejelzésében, ami előtérbe helyezi a vízgőz mérésének fontosságát.

Annak ellenére, hogy a vízgőz ilyen fontos légköri összetevő, mégis igen kevés információnk van légköri eloszlásáról, eloszlásának változásáról és a légköri folyamatokban játszott szerepéről. Ez azért is nagy probléma, mert a Föld éghajlatát előrejelző globális klímamodellek (GCM, azaz Global Climate Models vagy Global Circulation Models) egyik fontos paramétere a vízgőz mennyiségének változása, így fontossá vált egy, az egész Földre kiterjedő, hosszú távú megfigyeléseken alapuló adatbázis létrehozása [3].

2.2. Vízgőz mérése légköri kutatásokban

Az atmoszféra jelenségeinek kutatására alkalmazott mérési módszereket két nagy csoportba sorolhatjuk. Az egyik csoportot alkotják az *in-situ* mérések végzéséhez használt platformok: a kutatórepülőgépek, ballonok, rádiószondák és a meteorológiai műholdak. Az *in-situ* mérések előnye, hogy a valóban létrejövő jelenségeket, ipari szennyeződések, globális légköri változásokat folyamatosan monitorozni lehet, ugyanakkor ezen kísérletek mérési paramétereinek kontrollálása, a kísérletek megismétlése természetesen nehézségekbe ütközik.

Ez a nehézség küszöbölhető ki a meteorológiai jelenségek modellezésére szolgáló berendezések segítségével, melyek az atmoszféra jelenségeinek kutatásához alkalmazott módszerek másik nagy csoportját alkotják. A modellező berendezések legfőbb hátránya, hogy egy lényegében végtelen kiterjedésű objektumot próbál modellezni véges térrészben, tehát a mérések határfeltételeit nagyon pontosan ismerni kell; az alkalmazott modell a valóság nagymértékű leegyszerűsítését jelenti.

A légköri jelenségeket modellező berendezésekben végzett vízgőzmérések főként a légköri kutatások egyik kiemelten fontos területét alkotó sarki sztratoszférikus felhők (PSC, Polar Stratospheric Clouds) [4] képződésének tanulmányozását célozzák. A PSC felhők télen, a különösen alacsony hőmérsékletű sarki alsó-sztratoszférában keletkeznek. Ezen légrétegre jellemző hőmérsékleten a salétromsav koncentrációja 5 ppb, a vízgőzé 3 ppm, ami a salétromsav laboratóriumi kísérletek alapján származtatott fagyási görbéjét [5] figyelembe véve arra mutat, hogy főként NAT (nitric acid tri-hydrate, $HNO_3 \cdot 3H_2O$) részecskéken kondenzálódott vízgőz alkotja a PSC felhőket.

A sarki sztratoszférikus felhők a légkör összetételének alakulásában fontos szerepet játszanak azáltal, hogy részecskéik felületén végbemenő heterogén reakciók útján részt vesznek az aktív klór és bróm keletkezésében. A sarki ózonréteg csökkenésében nagyrészt ez a két elem játszik szerepet, melyek például a következő cikluson keresztül bontják le

az ózont ($2O_3 \rightarrow 3O_2$):



A PSC keletkezése során a salétromsav abszorbeálása útján nitrogén távozik el a légkörből, ami megakadályozza az aktív klór ózontató hatását azáltal, hogy reakcióba lépve vele inert $ClONO_2$ molekulává alakítja.

A PSC-k keletkezése nagy mértékben függ a hőmérséklettől, valamint a vízgőz és salétromsav mennyiségétől, emiatt a globális felmelegedés hatására tovább csökkenthetik a légkör ózontartalmát.

A késő téli és tavaszi sarki ózonsökkenés ezek alapján nagymértékben függ a légkör vízgőztartalmának változásától, amit a trópusi felszín hőmérsékletének váltakozása okoz [6].

2.2.1. *In-situ* mérések

Az atmoszféra-kutatásban a legnagyobb jelentőséggel bíró tartomány a felső troposzférikus, alsó sztratoszférikus (UTLS, upper tropospheric/lower stratospheric) réteg, ahol azok a fizikai és kémiai folyamatok játszódnak le, melyek döntően befolyásolják a légkör tisztulását és a Föld éghajlatát. Ez az a légköri tartomány, ahol a troposzférikus és a sztratoszférikus levegő keveredik, így az üvegházhatású gázok a troposzférába, az ózon és a nitrogén-oxidok a sztratoszférába jutnak.

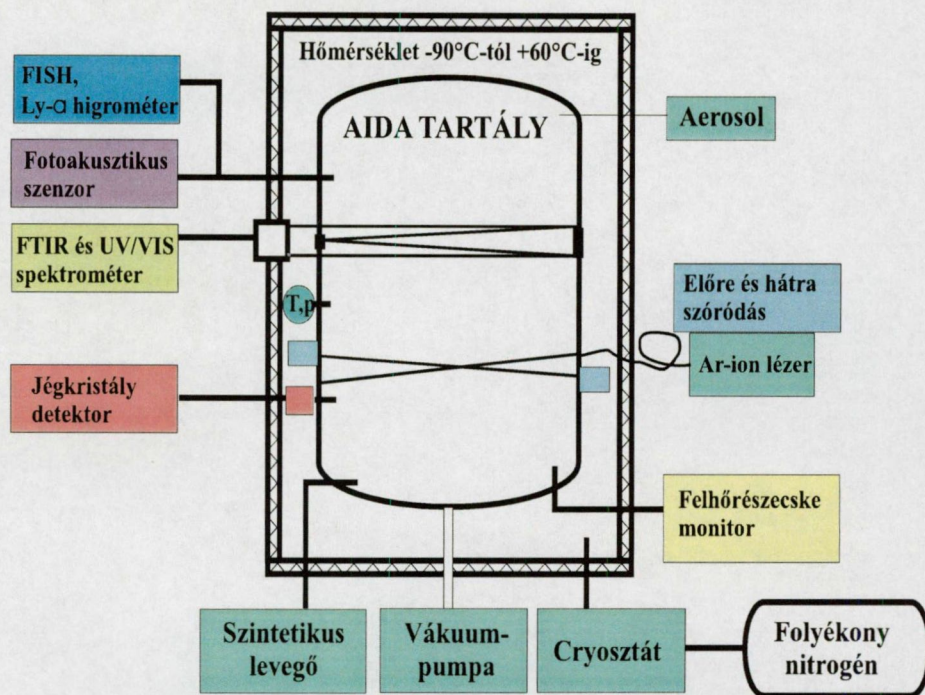
Az UTLS tartomány drága műholdakkal történő tanulmányozásának hátránya, hogy csak általános jellegű, integrális információt nyújtanak a légkör szerkezetéről. A részletekről tájékoztatást a kutató-repülőgépek fedélzetén végzett mérések adhatnak, de ezek felszerelése és működtetése ugyancsak nagyon költséges. Az utasszállító repülőgépek, melyek a 10-12 km-es magasságokban, tehát éppen a fontos légköri tartományokban

repülnek, olcsóbb és az egész földgolyóra kiterjedő mérésorozatok elvégzését teszik lehetővé. Az Európai Unió által támogatott CARIBIC (Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container) projekt célja egy utasszállító repülőgép rakterébe elhelyezett, mérőberendezéseket magába foglaló konténer segítségével az UTLIS tartomány tanulmányozása, adatok gyűjtése és ezekből egy adatbázis létrehozása. A projekt során a felső troposzféra és alsó sztratoszféra közti fizikai és kémiai kapcsolatok feltérképezése, a felszínről a felső troposzférába történő függélyes anyagszállítódás fluxusának és hatásmechanizmusának, valamint a légkörben található nyomgázok mennyiségi változásának tanulmányozása mellett a légköri aeroszolok mennyiségének, méretének, kémiai összetételének és a felhőképződésre gyakorolt hatásának kutatására is sor kerül. A dolgozatomban ismertetett munkám eredményeként lehetővé vált a Tanszékünkön kifejlesztett fotoakusztikus vízgőzmérő berendezés alkalmazása utasszállító repülőgép fedélzetén végzett meteorológiai mérésekhez.

2.2.2. Légköri folyamatok kísérleti modellezése: az AIDA kamra

A fotoakusztikus rendszer meteorológiai mérésekben való alkalmazhatóságának bizonyítása érdekében méréseket végeztem a karlsruhe-i kutatóközpont Meteorológia Intézetében, ahol légköri körülményeket modellező kísérletek során összehasonlítottam a fotoakusztikus vízgőzmérő rendszert más, a légkörkutatás során alkalmazott mérési eszközökkel. A karlsruhe-i kutatóközpontban a légköri modellkísérletek elvégzéséhez, a felhőképződés és a felhőkben lejátszódó folyamatok kísérleti vizsgálatához egy 84 m³-es alumínium tartály állt rendelkezésre (AIDA (Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere) légkörszimulációs kamra [7], 2.1. ábra), melyben a nyomás a légköri nyomástól 0,02 mbar-ig változtatható, a hőmérséklet pedig -90 °C-ig szabályozható. A tartály alján elhelyezett keverőventillátor segítségével biztosítható a tartályban lévő gáz hőmérsékletének 0,5 °C-on belüli homogenitása.

Az AIDA kísérleti berendezés segítségével szimulálhatók az atmoszféra különböző



2.1. ábra. Az AIDA légkörszimulációs kamra és a köré telepített mérőberendezések vázlatja.

jelenségei, például a PSC felhők képződésében szerepet játszó egyik legfontosabb folyamat, a túlhűtött vizes oldatok homogén fagyása. Az atmoszférikus felhőkben a túlhűlés tágulás és adiabatikus hűlés következtében történik, mely az AIDA berendezésben szimulálható. A felhőképződés modellezése konstans fal- és gázhőmérsékleten történik, a tartályban a gáz jégkristállyal való telítődését a tartály falán lévő vékony jégréteg biztosítja. A tartályban lévő levegő kiszivattyúzása révén a tartályban lévő nyomást tipikusan a felszíni nyomástól (kb. 1000 mbar) a sztratoszféra alján uralkodó nyomásig (kb. 180 mbar) csökkentve a gáz kitágulását és emiatt adiabatikus hűtést idézhetünk elő. A pumpálás segítségével 0,16-6,4 m/s sebességű függőleges légmozgás állítható elő, mely 0,1-től 4 K/perc sebességű adiabatikus hűlésnek felel meg. A pumpálás leállítását követően körülbelül negyedórán belül a gáz hőmérséklete felveszi a tartály falának hőmérsékletét.

Az AIDA-ban kvázi-atmoszférikus körülmények között végezhető modellkísérletek akár napokon keresztül is, ami megfelel a aeroszolok tartózkodási idejének a légkörben.

Ezzel lehetővé válik például az aeroszolak hatásainak vizsgálata a felhőképződésre. Az AIDA tetejéhez közel juttathatók be az aeroszolak a tartályba. A légköri jelenségek modellezése közben lejátszódó folyamatokat különböző műszerek segítségével mérik: vízgőz mérésére tükrös harmatpontmérőt és Lyman- α higrométert használnak [8]; ezen berendezések mellé került elhelyezésre a dolgozatom tárgyát képező fotoakusztikus rendszer is. A kémiai elemek koncentrációját FTIR és UV/VIS spektrométerekkel vizsgálják. Az aeroszol és jégkristály részecskék eloszlását Ar-ion lézer fényének előre- és hátraszórásából mérik. Ezen kívül tömegspektrométert, jégkristály és felhőrészecske monitorozó berendezéseket is csatlakoztatni lehet az AIDA berendezéshez, ezzel segítve a mind szélesebb körre kiterjedő szimulációs méréseket.

2.3. Légköri vízgőz mérésére használt mérőeszközök

A levegő vízgőztartalmának változásából levont következtetések időjárás-előrejelzéshez is használhatók, elég csak utalnunk a népszerű időjós házikóra (2.2. ábra), mely egy egyszerű hajszálas higrométer. Ha a levegő nedves, a hajszál megnyúlik, és férfialak jön ki a házból, míg száraz idő esetén összehúzódik, és az asszonyalak jön elő.

Az egyszerű, háztartásokban is alkalmazható hajszálas higrométerek tudományos kutatásokhoz használt fajtái már régóta az időjáráselőrejelzések, meteorológiai mérések fontos eszközei. Előzetes kalibráció után meglehetősen pontossággal számítható segítségükkel a levegő relatív páratartalma. (A relatív páratartalom azt mutatja meg, hogy a levegőben lévő vízgőz mennyisége hány százaléka az adott hőmérséklethez és nyomáshoz tartozó telített vízgőztartalomnak. Ha a levegőben lévő vízgőz mennyisége nagyobb, mint a telített vízgőztartalom, a vízgőz vízcseppek formájában kicsapódik. Az abszolút páratartalom a térfogategységnyi levegőben lévő vízgőz tömegét adja.)

Már a XVIII. század elejétől kezdve próbálkoztak különböző eszközök építésével, melyekkel a levegő nedvességtartalmát lehetett mérni. Példaként említhető egy mérleg, mely egyik szárának végére nedvszívó papírlapokat függesztettek, míg a másik szára

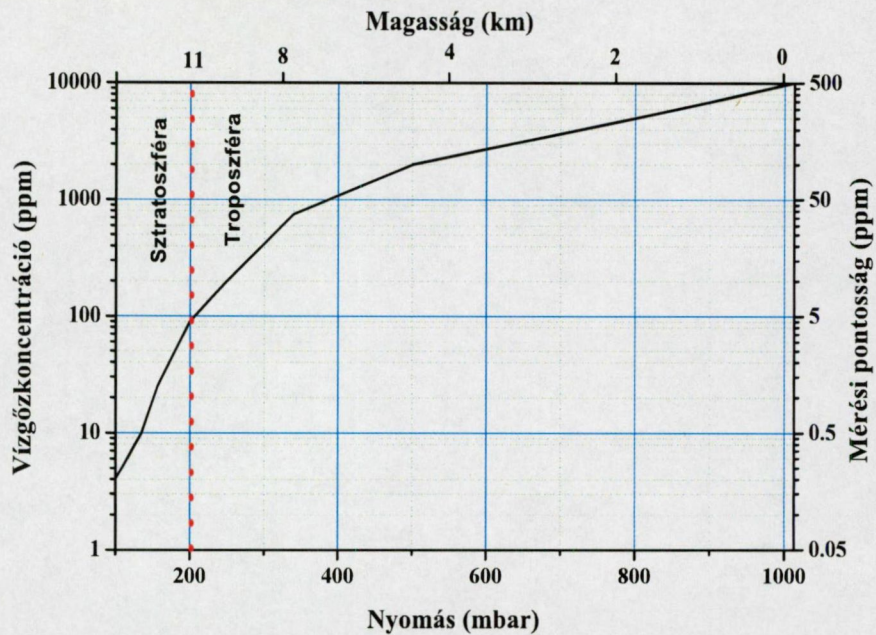


2.2. ábra. Időjós házikó. Nedves levegő esetén a hajszálas higrométerben lévő hajszál megnyúlik, és a férfialak jön elő a házból; száraz levegő esetében a hajszál összehúzódása következtében a női alak jön elő.

mutatóként szolgálva jelezte a levegő páratartalmát. Később pszichrométereket alkalmaztak a vízgőztartalom mérésére; a legegyszerűbb elrendezésben két hőmérő közül az egyik higanytartályát vízzel nedvesen tartják, míg a másik közvetlenül a levegőt méri. A két hőmérséklet különbsége alapján meghatározható a levegő nedvességtartalma [9].

Az egyes időjárási jelenségek okainak, a légköri kémiai folyamatok mechanizmusainak feltérképezése nemcsak a földfelszín közvetlen közelében, hanem a légkör magasabb rétegeiben is szükségessé tette a vízgőz mennyiségének mérését. A légkört függélyes irányban különböző rétegekre oszthatjuk, melyek hőmérséklete és a bennük uralkodó nyomás is változik a magassággal (2.3. ábra). Ugyanakkor a vízgőz koncentrációja függőlegesen és természetesen a földfelszínnel párhuzamos irányban is erősen változik. A trópusokon az alsó légréteg abszolút vízgőztartalma akár néhány százalékos is lehet, a légkör felsőbb rétegeiben a magasság emelkedésével csökken. A tropopauzában a troposzféra felső határán lévő 100 ppm-ről a sztratoszféra alsó részén lévő 5 ppm-ig gyorsan csökken.

Az időjárási jelenségek lejátszódásának színtere a troposzféra, mert ez a réteg tartal-



2.3. ábra. A légkör magasság (és nyomás) szerinti vízgőztartalmának átlagos eloszlása és a vízgőzméréshez szükséges mérési pontosság ppm értékekben. Az ábrán a tropopauzához tartozó magasságot piros vonallal jelöltem.

mazza a legtöbb vízgőzt. A kémiai folyamatok tanulmányozása szempontjából a sztratoszféra alsó része a fontos mérési terület. A 2.3. ábráról láthatóan a mérendő vízgőz mennyisége a légkötben néhány ezer ppm-től 3-4 ppm-ig (part-per-million, egy-milliomod rész) terjedhet, miközben a nyomás 1000 és 100 mbar között változhat [10].

Bár a levegő vízgőztartalma igen fontos paraméter, nincs olyan mérőeszköz, mely légköri körülmények között, különböző magasságokban alkalmas megfelelő érzékenységgű mérések végzésére. Általánosan elfogadott követelmény a levegő vízgőztartalmának meghatározásához alkalmazott mérőeszközre vonatkozóan, hogy mérési hibája az adott magasságban jelen lévő átlagos vízgőz-koncentráció 5%-át ne haladja meg. Ez az érték a különböző légköri magasságokon és az azokhoz tartozó nyomásokon leolvasható a 2.3. ábráról. A légköri kutatásokhoz készült mérőrendszerrel szembeni követelmények továbbá, hogy a mechanikai rezgésekkel szemben érzéketlenek, automatikus működésű-

nek, lehetőleg kis méretűnek és gyors változások követésére alkalmasnak kell lennie.

A következőkben a légköri kutatások során a vízgőz mennyiségének meghatározására leggyakrabban használt mérőeszközöket mutatom be részletesebben.

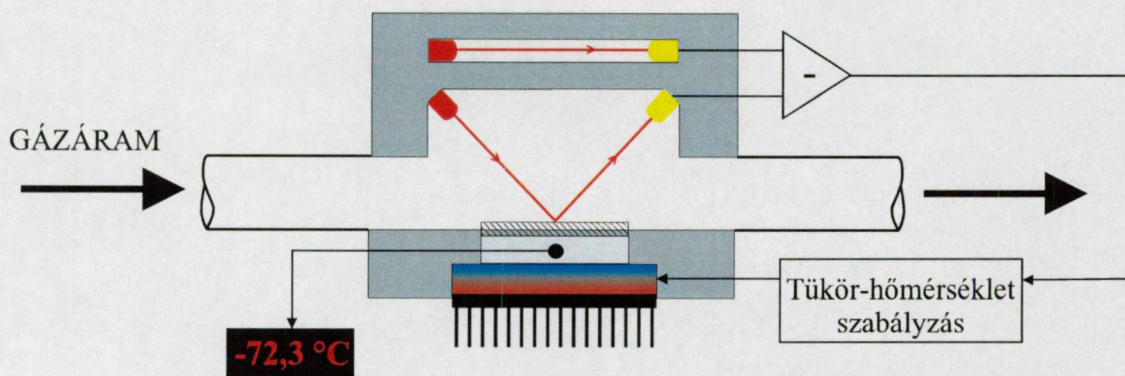
2.3.1. Tükrös harmatpontmérők

Hideg felületre a levegőből vagy más nedves gázból a vízgőz lecsapódik, ha a felület hőmérsékletéhez tartozó telítési vízgőznyomásnál nagyobb a gázban lévő vízgőz parciális nyomása. Folyékony halmazállapotú vízharminat 0 °C fölött, apró jégkristályokból álló dér képződése pedig 0 °C alatt figyelhető meg. Azt a hőmérsékletet, amelyenél a vízgőz a gázból kiválik, harmatpontnak nevezik (az angol terminológiában megkülönböztetik a folyékony és a szilárd kicsapódáshoz tartozó hőmérsékletet: ez a *dew* illetve *frost point*). A tükrös harmatpontmérőben, melynek általános elrendezése a 2.4. ábrán látható, hűtött tükröző fémelelüteten történő deresedést vizsgálnak egy dióda fényforrás tükröz felületére bocsátott és arról visszavert fényét mérve fotodetektorok segítségével. Ha a tükröz hőmérséklete alacsonyabb, mint a mérendő gázban lévő vízgőz harmatpontja, az előbb említettek szerint a tükröz felületén víz csapódik ki, azaz a fotodetektorba érkező fény intenzitása a fényszóródás miatt lecsökken. A fotodetektor jelét vezérlő jelként használva a tükröz hőmérséklete olyan értékre állítható, ahol a deresedés éppen megkezdődik, ez a gázmintában lévő vízgőz mennyiségére jellemző harmatpont. A 2.4. ábrán látható egy további, a mérendő gáztól külön tér részben lévő referenciaként szolgáló dióda-fotodetektor pár is, mellyel az esetleges áramingadozásból adódó fényintenzitásváltozást küszöbölik ki. A referencia fotodetektor jelével összehasonlítva a mérő fotodetektor jelét a vezérlő jel pontosabban beállítható.

A tükröz harmatpontmérő által mért harmatpontot keverési aránnyá (koncentrációvá) számíthatjuk át a Clausius-Clapeyron egyenlet segítségével:

$$\log p = -\frac{A}{T} + B \quad (2.8)$$

ahol p a vízgőz parciális nyomása T Kelvin hőmérsékleten; $A = 2663,5\text{ K}^{-1}$ és $B = 12,537$



2.4. ábra. Tükrös harmatpontmérő vázolata

kísérletileg meghatározott állandók [11]. Az így kapott parciális nyomásból a teljes nyomás ismeretében a vízgőz (térfogat-)koncentrációja ppm egységben meghatározható a $c = p/p_{teljes}$ összefüggés segítségével, ahol p_{teljes} a gázminta abszolút nyomása.

A legérzékenyebb tükrös harmatpontmérők egyike a National Oceanic and Atmospheric Administration Laboratory (NOAA, Amerikai Egyesült Államok) által sztratoszférikus mérésekhez fejlesztett rendszer, amely -80 °C alatti harmatpont $\pm 0,5\text{ °C}$ pontosságú mérésre alkalmas. Ez 5 %-os parciális nyomás pontosságnak felel meg -80 °C -on és 10 %-osnak -90 °C -on. Ezt a berendezést fejlesztette tovább a Buck Research Instruments cég, és hozta kereskedelmi forgalomba CR-2 Cryocooled Hygrometer néven. Ezt a vízgőzmérőt repülőgépes kutatásokhoz gyártják, laboratóriumi körülmények között csak bizonyos átalakítások után használható, ami nehézkessé teszi a rendszer kalibrációját. A tükör hűtése egy hidegujj segítségével folyékony héliummal történik. Az arannyal bevont réztükör és a hidegujj közti termális kapcsolatot biztosító rúd köré tekercselt vezető szál segítségével végzik a tükör fűtését. A bonyolult hűtési-fűtési elrendezés miatt a rendszer hőszigetelése kritikus, a mérés pontosságát nagyban befolyásolja. A berendezés specifikációja szerint -100 °C és $+30\text{ °C}$ közötti harmatpont mérésre alkalmas $\pm 0,1\text{ °C}$ leolvasási pontossággal az 1-2000 mbar nyomástartományon, válaszideje $< 40\text{ s}$.

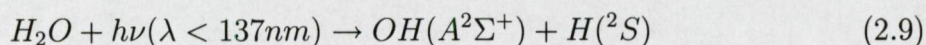
Egy másik tükrös harmatpontmérő eszköz a francia Centre National De Recherche

Scientifique laboratóriumában sztratoszférikus ballonmérésekhez fejlesztett rendszer. A tükör hűtését itt is folyékony nitrogén fürdőbe merülő rézrúd biztosítja, a fűtést pedig a rézrúd köré tekercselt vezetékkel szabályozzák [12]. A harmatpontmérés pontossága 0,3 °C, a felbontás 0,05 °C, a rendszer mérési tartománya -90 – -10 °C. A berendezés válaszideje függ a mérendő gáz harmatpontjától (minél kisebb a harmatpont, a válaszidő annál nagyobb) és nyomásától: alsó sztratoszférikus körülmények között 20 másodperc, felső troposzférikus körülmények között 10 másodperc.

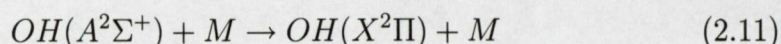
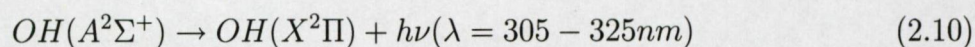
A tükrös harmatpontmérők hátránya, hogy a 0 és -20 °C közötti tartományban nemcsak dér, hanem túlhűtött víz is megjelenhet a sima tükörfelületen, ami meghamisítja a mérést. A mérendő gázban lévő szennyeződések szintén meghamisíthatják a vízgőzmérést: a jelen lévő gázkomponensek a víznél korábban lecsapódhatnak, míg a szilárd halmazállapotú szennyeződések a tükör felületére lerakódva fényszóródást idéznek elő, így csak nagy tisztaságú gázban végezhető a tükrös harmatpontmérők segítségével pontos mérés. Ezen hátrányok ellenére megfelelő körülmények biztosítása esetén pontosságuk, megbízhatóságuk és reprodukálható méréseik miatt a kereskedelmi forgalomban kapható tükrös harmatpontmérők jól alkalmazhatók vízgőzmérő rendszerek kalibrálásához.

2.3.2. Lyman- α higrométerek (FISH, FLASH)

Az 1970-es évektől kezdődően gyakran alkalmaznak fluoreszcencia sugárzáson alapuló higrométereket atmoszférikus vízgőz kimutatására [13]. Megfelelően nagy energiájú foton elnyelésével vízgőzből elektronikusan gerjesztett OH molekula keletkezik:



A gerjesztett állapotban lévő OH molekulák az alapállapotba 305-325 nm hullámhosszúságú fluoreszcencia sugárzás kibocsátásával vagy a levegő molekuláival való ütközéssel kerülhetnek vissza:



A fluoreszcencia sugárzás mérésével a vízgőz mennyiség meghatározható. A keletkező fluoreszcencia fotonok N_f száma felírható a következőképpen:

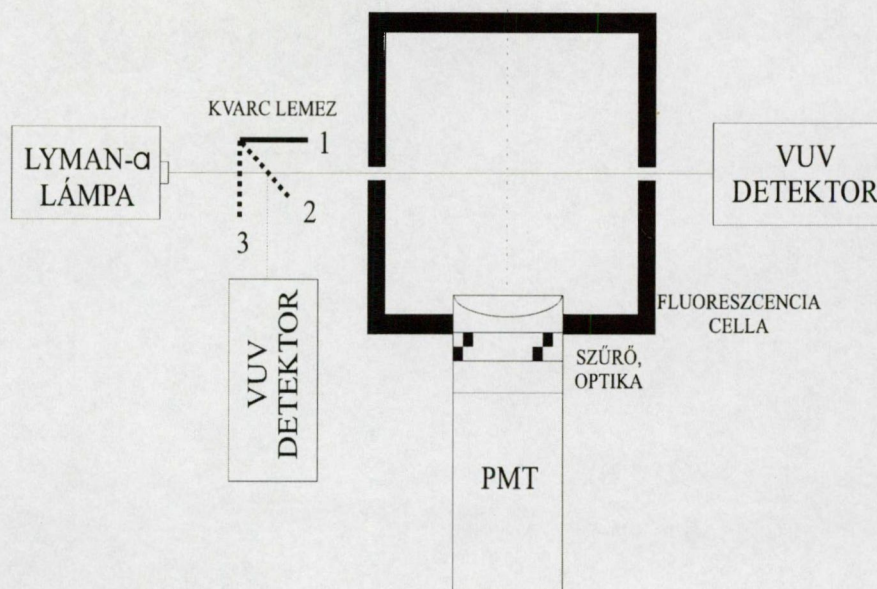
$$N_f = A_0 \cdot \frac{[H_2O] \cdot J \cdot \Phi}{A_0 + k_q \cdot [air]} \quad (2.12)$$

ahol $[H_2O]$ és $[air]$ a vízgőz illetve levegő koncentrációját jelöli, J és Φ a 2.9. egyenletre vonatkozó fotodisszociációs sebesség, illetve kvantum hatásfok, A_0 a 2.10. egyenlet Einstein-koefficiense, míg k_q az OH-gyök kioltási együtthatója (a 2.11. reakcióra vonatkozóan) [13]. Az alsó sztratoszféra magasságáig $A_0 \ll k_q \cdot [air]$, így a 2.12. egyenlet közelíthető a következőképpen:

$$N_f = C \cdot \frac{[H_2O]}{[air]} \quad (2.13)$$

A C szorzó magában foglalja az irodalomból ismert molekuláris együtthatókat és az adott műszerre jellemző paramétereket. Ha C konstans, akkor a detektált fotonok száma arányos a vízgőz-koncentrációval ($[H_2O]/[air]$). Valójában C függ a gerjesztő fény intenzitásától és az atmoszférikus gázok abszorpciójától. A vákuum ultraibolya (VUV) spektrális tartományban a vízgőz abszorpciója mellett az oxigénét is figyelembe kell venni; 200 nm alatti hullámhosszon működő, nagy spektrális tisztaságú fényforrást alkalmazva az oxigén abszorpciója azonban elegendően kicsi ahhoz, hogy a rendszer alkalmazható legyen a középső troposzférában. A Lyman- α berendezések mérési tartománya néhány ppm-től néhány száz ppm-ig terjed, mérési pontosságuk elérheti a 0,2 ppm-et. Alacsony nyomáson, azaz nagy magasságokban történő mérés esetén a C konstans nyomásfüggését is meg kell előzetesen határozni, és a mérés során figyelembe kell venni, hiszen a $A_0 \ll k_q \cdot [air]$ közelítés már nem alkalmazható.

A jülichi kutatóközpontban kifejlesztett és megépített Lyman- α berendezés (FISH, Fast In situ Stratospheric Hygrometer [14, 15]) elvi elrendezése látható a 2.5. ábrán. A fluoreszcencia cellát egy hidrogén Lyman- α fényforrással megvilágítják, és a keletkező fluoreszcencia sugárzást interferenciaszűrőkön keresztül bocsátva fotoelektronsokszorozóval (PMT) mérik. A rendszerbe épített két VUV detektor a fényforrás működésének ellenőrzésére szolgál. Ha a kibillenthető kvarc lemez az 1-es pozícióban van,



2.5. ábra. FISH Lyman- α berendezés vázlatja: a részleteket ld. a szövegben. VUV: vákuum ultraibolya; PMT: fotoelektronsokszorozó.

akkor a fényforrás VUV és hosszabb hullámhosszú sugárzása is megvilágítja a cellát. Tehát a fotoelektronsokszorozó jele a fluoreszcencia jelnek, a fényforrásból származó háttérnek, valamint a fotoelektronsokszorozó sötétáramának összege. A cella mögött elhelyezett VUV detektor magas vízgőz-koncentrációjú minták esetén az elnyelés mértékének meghatározására szolgál, egyfajta kalibrációra ad lehetőséget. A kvarc lemez 2-es állása esetén a sugárzás a cella előtt elhelyezett VUV detektorra reflektálódik, így követhető vele a fényforrás intenzitásának, illetőleg az esetleges cella előtti vízgőz vagy oxigén abszorpciójának változása. A kvarc lemez 3-as pozíciója esetén csak a fényforrás háttérsugárzása kerül a cellába, mert a lemez anyaga a fluoreszcencia hullámhosszán átenged, a VUV tartományban azonban elnyel. Így a cella mögötti detektor segítségével a háttérsugárzás mérhető, és a mért jel korrigálható. A kvarc lemez három pozícióján való mérésekből a fluoreszkáló fotonok száma, és így a vízgőz mennyisége kiszámítható.

A FISH berendezés előnye, hogy – mint az a 2.13. kifejezésből látszik – direkt módon a vízgőz koncentrációját méri. A mérés során az egyensúly elérése érdekében a cella

átöblítéséhez legalább 5 l/perc-es áramlási sebesség szükséges, a rendszer válaszideje ezzel 1 s. A zajjal egyenértékű vízgőz-koncentráció 0,2 ppm, a rendszer pontossága 5%, mérési tartománya ~ 300 ppm-ig terjed.

A Lyman- α berendezések hátránya, hogy a fényforrás igen bonyolult, nehezen előállítható és drága eszköz. Emellett a fényforráson lévő Mg₂F ablak átteresztőképessége gyorsan romlik, ami a fényforrás gyakori cseréjét és sűrű kalibrálást kíván. Emiatt hosszú idejű mérések nem lehetségesek a FISH rendszerrel. Az oxigén, az ózon és némely más gáz jelenléte meghamisíthatja a vízgőzmérést, csakúgy mint a repülőgépes vagy ballon mérések közben jelentős, részecskéken szórt fény.

Ugyancsak a Lyman- α fluoreszcencián alapuló vízgőzmérő eszköz a moszkvai Central Aerological Observatory által kifejlesztett FLASH (FLuorescent Advanced Stratospheric Hygrometer) berendezés [16]. Ebben a berendezésben a fotoelektronsokszorozó a hidrogén lámpa mögött helyezkedik el, a fluoreszcencia sugárzást lencsék segítségével képezik rá egy interferenciaszűrőn keresztül. A lámpa 1 kHz-es, 1/16 kitöltési tényezős modulációjának segítségével elérhető, hogy egy cikluson belül legyen mérhető a keletkezett fluoreszcencia jel és a háttér.

A FLASH – a FISH-hez hasonlóan – direkt módon a vízgőz-koncentrációt méri. A FLASH berendezéssel 0,5-100 ppm vízgőz-koncentráció határozható meg 8% pontossággal a 7-300 mbar nyomástartományban.

A FLASH nyitott kamrájú berendezés, nincs szükség semmilyen mintavételező eszközre vagy áramlásszabályozóra alkalmazásához. Ennek az elrendezésnek azonban hátránya, hogy mivel a rendszernek nincs ablaka, a szórt napfény nagymértékben zavarja a mérést, így csak éjszakai repülésekhez használható a berendezés. A rendszer válaszideje a specifikáció szerint 1 s, ám mivel a FLASH mérőcellája alumíniumból készül, a vízgőz a cella falára adszorbeálódik, s az így fellépő memóriaeffektus miatt ez az adat megkérdőjelezhető.

A Lyman- α higrométerek nagy pontosságú, nyomástól független, direkt vízgőz-kon-

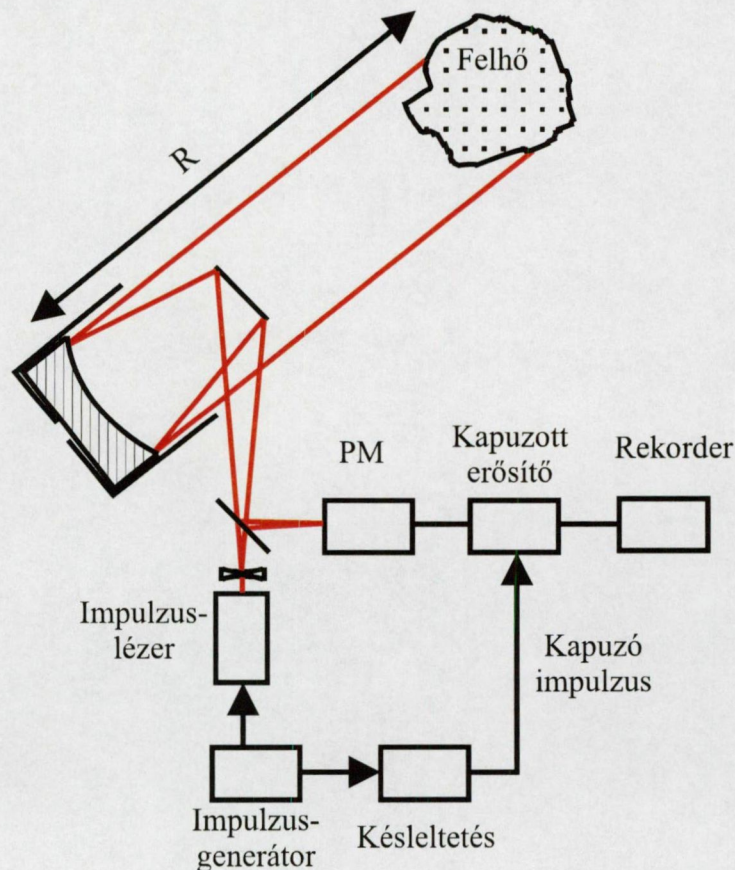
centráció mérését tesznek lehetővé, azonban magas nyomáson, valamint nagy vízgőztartalom esetén nem alkalmazhatók. A Lyman- α rendszerek bonyolultsága és gyakran szükséges kalibrálációja miatt képzett kezelő személyzetre van szükség alkalmazásukhoz, ami széles körű elterjedésüket, esetleges kereskedelmi forgalomba kerülésüket meggátolja.

2.3.3. LIDAR és DIAL mérőrendszerek

A LIDAR (light detection and ranging) technika alkalmazása a távérzékelésben a '70-es évek végétől kezdődött. Lézer fényforrás fényét a mérendő objektumra irányítva, az arról visszaszóródott fény intenzitásának méréséből az objektum összetételére vonatkozó kvantitatív következtetések vonhatók le. Az objektum általában valamilyen geológiai képződmény (pl. hegy), vagy gyárkémény által kibocsátott füst, vagy meteorológiai alkalmazásokban egy felhő. A fényszórás létrejöhet a fotonok és a mérendő anyag részecskéinek rugalmas vagy rugalmatlan szóródása révén is. Rugalmas szórás esetén a szóródott fény hullámhossza megegyezik a gerjesztő fény hullámhosszával. Makrorészecskéken (aeroszolon) való fényszóródás az úgynevezett Mie-szórás, ami látható és infravörös tartományú visszavert sugárzást eredményez. A levegőben lévő sűrűségfluktuációkon való szóródás esetén Rayleigh-szórásról beszélünk. Ez a Mie-szórás $1/\lambda^2$ -es hullámhosszfüggésével szemben $1/\lambda^4$ -es függést mutat, emiatt a szórt fény döntő hányada az ultraibolya tartományban keletkezik. Rugalmatlan szóródással történő fényszórás esetén Raman-szórás jön létre. Ekkor a részecskék elnyelik a fotonok energiájának egy részét, és a gerjesztéstől különböző hullámhosszú sugárzást bocsátanak ki. Raman-szórás használva végezhető vízgőz mérés, de a Raman-sugárzás intenzitása igen kicsiny, így a mérőrendszerek érzékenysége nem megfelelő.

A LIDAR érzékelés elve a 2.6. ábra alapján egyszerűen megérthető [17]. Impulzslézer fényét egy teleszkóp segítségével kitágítják, a mérendő objektumra irányítják, majd a forrástól R távolságban lévő részecskék által visszaszórt fényt ugyanezen teleszkóp segítségével összegyűjtik, és egy detektorba juttatják. A kibocsátott lézerimpulzus és a

visszaérkezett impulzus közötti $t = 2R/c$ idővel kapuzva a detektort Δt ideig, az R és $R + c \cdot \frac{\Delta t}{2}$ távolság között szóródott fény választható ki. 10^{-8} s-os impulzushosszú lézert és $2 \cdot 10^{-8}$ s kapuszélességet használva 3 m-es térbeli felbontás érhető el.



2.6. ábra. LIDAR mérés elvi vázlata

A DIAL (differential absorption lidar) technikában nem egy, hanem két különböző hullámhosszon történik a mérés. Az egyik hullámhossz a mérendő gázkomponens nagy abszorpciójához tartozik, a másik egy közeli, úgynevezett off-resonant hullámhossz, ahol az adott összetevőnek nincs elnyelése. Az abszorpció maximumához tartozó és az off-resonance hullámhosszon történő mérés segítségével az abszorpció és így – a Beer-Lambert törvényt használva – a mérendő anyag koncentrációja meghatározható egy adott távolságban. Így például ipari terület teljes légszennyezettségi térképe elkészíthető, és a szennyező források meghatározhatók.

A LIDAR technikában használt lézerrel szembeni követelmény a megbízható, stabil működés, nagy impulzusenergia és megfelelően kicsi impulzushossz. A DIAL technika esetében a lézernek emellett reprodukálhatóan hangolhatónak kell lennie. A leggyakrabban használt lézerrendszerek a fix frekvenciájú Nd:YAG és excimer lézerek [18], melyeket többnyire a széles tartományban hangolható festék [19] és titán-zafír lézerek [20], vagy optikai parametrikus erősítő [21] pumpálására használnak.

A LIDAR technika hátránya, hogy nagy térbeli feloldás csak nagy koncentráció esetén érhető el, hiszen ekkor lesz a keletkező jel megfelelően nagy. Emellett megbízható és érzékeny mérések LIDAR rendszerrel csak éjszaka végezhetők a nappali fényszórás hatására fellépő magas háttérjel miatt. Repülőgépes mérések során DIAL rendszereket bonyolultságuk, ebből adódó áruk és optikai elemeik stabilitásigénye miatt ritkán használnak.

2.3.4. Szilárdtest szenzorok

Elektrolit higrométerek. Az elektrolit higrométerek működése azon alapul, hogy a foszfor-pentoxid (P_2O_5) molekula vízgőz-elnyelése közben elektrolízis útján a megkötött nedvességgel arányos mennyiségű áram termelődik. Az elektrolit higrométerek mérőcellájában lévő anód és katód között helyezkedik el a foszfor-pentoxid réteg. Az elektrolízis során a vízgőz hidrogénre és oxigénre bomlik, miközben két szabad elektron keletkezik, azaz áram folyik az elektródák között. A keletkező jel független a nyomástól, ha a mintagáz áramlási sebessége konstans (a kereskedelmi forgalomban lévő szenzorok esetében tipikusan 1 l/perc).

Az első elektrolit higrométert Keidel készítette 1959-ben, ezt fejlesztette tovább sztratoszférikus és ipari mérésekhez Goldsmith és Cox [22]. Egy olyan, kis méretű higrométert készítettek, melyben az elektródákat egy henger köré csavarták fel. Kritikus volt, hogy az elektródák szorosan egymás mellett legyenek elhelyezve, de rövidzár ne keletkezzen és a köztük lévő foszfor-pentoxid réteg egyenletes legyen. Ezek a követelmények a cella

nagyon pontos mechanikai megmunkálását igényelték.

Az elektrolit higrométerek a többi vízgőzmérő eszközhöz képest kényelmesen kezelhetők és olcsók. Mindazonáltal a mérőcellák idővel elvesztik érzékenységüket, amit gyorsíthatnak a mérőgázban lévő különböző szennyeződések.

Az elektrolit higrométerek elméletileg abszolút mérést tesznek lehetővé, hiszen a keletkező áram direkt módon függ a mintagáz nedvességtartalmától. Az abszolút mérés lehetőségét azonban befolyásolja az ohmikus (nem elektrolízis által okozott) áram az elektródák között, illetve a hidrogén és az oxigén rekombinációja. Ezen hibák határozzák meg a mérőeszközök detektálási küszöbét, ami 0,8 ppm.

Kapacitás szenzorok. A porózus alumínium-oxid (Al_2O_3) dielektromos állandója változik az általa a környező gázból adszorbeált nedvességgel. Ezt a jelenséget kihasználva egyszerű vízgőzmérő szenzor készíthető: arany filmet párologtatva alumínium felületére kondenzátort hoznak létre, melynek két elektródja az Al és az Au, míg dielektrikuma a porózus alumínium-oxid. Merve a kondenzátor kapacitását a gáz vízgőztartalma meghatározható [23].

A kapacitás szenzorok által mért koncentráció áramlási sebességtől független, így ezek a szenzorok még változó áramlási sebességű gázáramokban is jól használhatók *in-line* mérésekhez. A mérendő gáz azonban nem tartalmazhat olyan részecskét, amely roncsolhatja az oxidot, emiatt fém szűrőket építenek a rendszerekbe, amelyek azonban csapdazzák a nedvességet, így a szenzor válaszüzeje – különösen alacsony vízgőztartalmak mérése esetén – megnő. A kapacitás szenzorok nagyon jól alkalmazhatók például inert gázok, szénhidrogének és szén-dioxid esetén, de reaktív gázok, mint ammónia, klór vagy hidrogén-klorid esetén nem használhatók.

Kereskedelmi forgalomban széles mérési tartományra kaphatók kapacitás szenzorok: -110 °C -tól $+80\text{ °C}$ -os harmatpontig. Alkalmazásukkor igen gyakori kalibrálásra van szükség. A kalibrálásnak a tényleges mérési tartományon kell történnie, azaz -70 °C -os

harmatpont méréséhez az eszközt normál levegőre kalibrálni nem elegendő. A gyártók 6-12 hónapos megbízható, stabil működést garantálnak, de kis vízgőztartalmak mérésekor a hibák hamarabb jelentkeznek.

Az alumínium-oxid szenzorokhoz hasonló felépítésűek a szilícium-oxid szenzorok is, amelyek $-80 - +10$ °C harmatpont mérésére alkalmasak 70 bar nyomásig. A szilícium-oxid szenzorok korrozív gázok mérésére is használhatók. Hátrányuk, csakúgy mint az alumínium-oxidos szenzorok esetében, a gyakori kalibrálás szükségessége, azonban válaszidejük kisebb: az alumínium-oxid alapú szenzorok válaszideje nagy vízgőz-koncentráció változás esetén akár órákra tehető, de kis koncentrációváltozások esetén is 3-5 perc, míg szilícium-oxid alapú szenzorok esetén 15-60 másodperc.

A légköri mérések során a kapacitás szenzorokat általában rádiószondás mérésekben alkalmazzák. Ezeket a szondákat vagy ballonokon juttatják a légkörbe, vagy repülőgépről dobják le őket. Segítségükkel légköri jellemzők függőleges profiljáról gyűjtenek mérési adatokat. Általában a rádiószondákon lévő mérőeszközök a relatív nedvesség mellett a hőmérsékletet és a nyomást mérik 2-10 s gyakorisággal, ami körülbelül 10-50 m-es függőleges felbontást eredményez.

Rádiószondás mérésekhez a Vaisala cég kifejlesztette a HUMICAP típusú kapacitás szenzorokat. A HUMICAP A szenzorok válaszideje azonban 100-400 s alacsony koncentrációk esetén. A HUMICAP H szenzorok mérete kisebb, így válaszideje jobb, alkalmazásával a relatív nedvesség mérési pontossága $\pm 3\%$, nagyobb magasságokon azonban nem használható.

Kvarc kristály oszcillátorok. A higroszkópikus tulajdonságú réteggel bevont kvarc-kristály szenzorok széles körben alkalmazott vízgőztartalom mérő eszközök. Ha a kristály felületén lévő réteg vízgőzt köt meg, a kvarckristály össztömege megnő, így sajátfrekvenciája csökken. Ennek alapján a kristály sajátfrekvenciájának mérésével a mintagáz vízgőztartalma meghatározható. A mérés pontosságának növelése érdekében általában

két kristályt tartalmaz a mérőrendszer: az egyik a mintagázban végzi a tényleges mérést, míg a másik egy, a külső tértől elzárt referencia kristály, amelyhez hasonlítják a mérendő kristály frekvenciájának változását. A mérő kristály gázáramát váltakozva kapcsolják a mérendő, illetőleg egy száraz referencia gázáramra. A referencia gáz többnyire megegyezik a mérendő gázzal, de azt molekuláris szűrő segítségével kiszárítják.

A kvarc kristály oszcillátorok mérési tartománya típustól függően 100, 1000, némi esetben 100000 ppm-ig terjed. A legjobb oszcillátorok detektálási küszöbe 50 ppb, érzékenysége 20 ppb.

Magas árak mellett hátrányuk, hogy a nagyon száraz referenciagáz előállításához különleges szárító berendezésre van szükség, ami bonyolítja a mérőeszközt. Emellett a mérendő gázban lévő szennyeződések a kristály felületére rakódva megváltoztatják a sajátfrekvenciát, hibás méréshez vezetve.

A legújabb, széles körben elterjedt kvarc kristály oszcillátoros, fűtött dobozban forgalomba hozott készülékeket az Ametek cég fejlesztette és gyártja (AMETEK 3050-OLV); leginkább a földgázipari és ipari monitorozási alkalmazásokban elterjedtek. Ez a készülék a gyártó által megadott specifikáció szerint 10% pontossággal méri a gáz vízgőztartalmát 0,1 és 2500 ppm között. A készüléken átfolyó gáz áramlási sebességének stabil értéken (általában 150 cm³/percen) tartását a mérés során biztosítani kell. A rendszer válaszideje elérheti a 2-5 percet abban az esetben, ha a mérendő gáz vízgőztartalma magas (több tíz ppm) értékről hirtelen alacsony (néhány ppm) értékre csökken.

Felületi akusztikus hullám higrométer. A NASA JPL (Jet Propulsion Laboratory) kutatóközpontja felületi akusztikus hullámokon alapuló harmatpontmérő rendszert (SAW = Surface Acoustic Wave Hygrometer) fejlesztett ki [24]. Kvarc szubsztrát felületén rádiófrekvenciás oszcillátorral mechanikus felületi hullámot keltenek; tökéletesen tiszta felület esetén a hullám változás nélkül éri el a vevő oszcillátort. Ha a felületre vízgőz adszorbeálódik, a hullám frekvencia- és amplitúdóváltozást szenved, melyből a

levegő nedvességtartalma, és így harmatpontja meghatározható.

A kvarckristályok kis mérete miatt a felületi akusztikus hullám higrométerek válaszideje nagyon jó, a tükrös harmatpontmérőkének kb. 20-ad része. A kereskedelmi forgalomban kapható változat (Vaisala) válaszideje azonban alacsony harmatpont esetén akár a 25 percet is elérheti, ami atmoszférikus mérések végzésére a berendezést alkalmatlanná teszi. Emellett, a higrométerek mérési pontosságát nagy mértékben megzavarják a felületre kerülő szilárd, folyékony vagy gáz fázisú szennyező anyagok. A NASA által kifejlesztett felületi akusztikus hullám harmatpontmérőjével a NASA saját atmoszféra kutató repülőgépén végeztek méréseket és eredményeik a tükrös harmatpontmérő berendezésekkel jó egyezést mutattak [24].

2.3.5. Optikai abszorpciós spektrométerek

A légköri nyomgáz mérésekhez használt eljárások közül talán az optikai abszorpciós spektroszkópia irodalma a leggazdagabb. A mérés elve igen egyszerű: a mérendő gáz erős elnyelési vonalán működő fényforrás fényének a gázmintán való áthaladás során történő elnyelődésének mértékéből határozzák meg az elnyelő gáz mennyiségét a Beer-Lambert törvény alapján, mely kis koncentrációk esetén közelíthető az

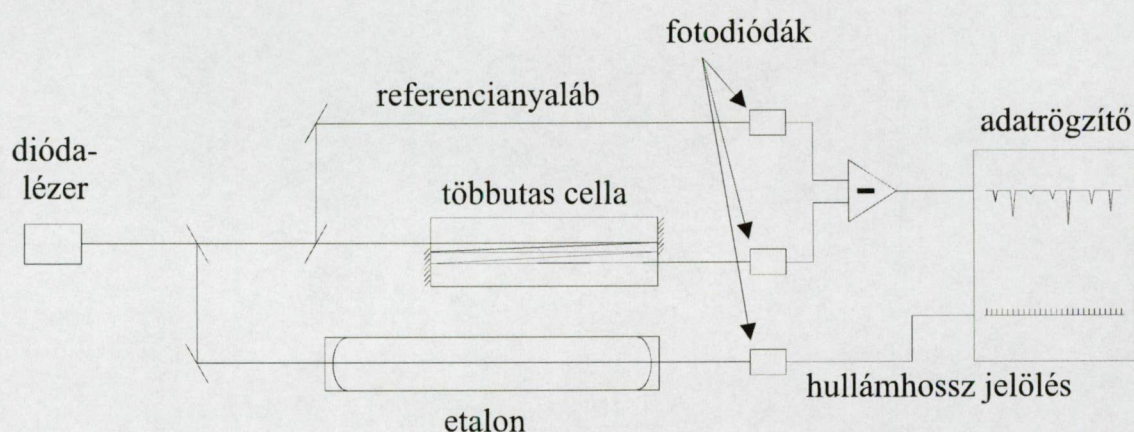
$$a = \frac{I_{abs}}{I_0} = \sigma_0 N L \quad (2.14)$$

formulával, ahol a a gáz abszorbanciája, σ_0 az abszorpciós hatáskeresztmetszet az elnyelési vonal maximumán, N pedig a koncentráció. A fényforrás fényteljesítménye I_0 , míg I a gázmintán való áthaladás után mérhető fényteljesítmény, így $I_{abs} = I_0 - I$ az L abszorpciós hosszon a minta által elnyelt fényteljesítmény. A 2.14. egyenletből adódóan tehát adott úthossz esetén az abszorbancia egyenesen arányos a koncentrációval, a legnagyobb érzékenység eléréséhez pedig minél erősebb (tehát nagyobb abszorpciós hatáskeresztmetszetű) abszorpciós vonal mérésére és minél nagyobb optikai úthosszra van szükség.

A légköri vízgőz meghatározásához épített első optikai abszorpciós berendezések a közép-infravörös tartományban sugárzó fényforrásokat használtak, melyek fényéből inf-

ravörös szűrő segítségével vágták ki a méréshez szükséges hullámhosszat [25]. Később folyékony nitrogénnel hűtött, közép-infravörös tartományban működő diódalézereket alkalmaztak fényforrásként, amelyek emissziós sávja már megfelelően keskeny volt, ám a hűtés nehézsége a rendszerek kezelhetőségének rovására ment [26]. A szobahőmérsékleten működő, közeli-infravörös tartományban működő diódalézerek kifejlesztésével az optikai abszorpciós spektrográfiában kis méretű, olcsó, könnyen kezelhető és ami ezen alkalmazások esetén a legfontosabb, keskeny emissziós sávú, egyszerűen hangolható fényforrások jelentek meg. Használatukkal lehetőség nyílt arra, hogy az abszorpciós mérések során a fényforrás hullámhosszát át lehessen hangolni az elnyelési vonalon, ami nagy mértékben megnövelte a mérések szelektivitását és pontosságát.

A TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) berendezések általános megvalósítását mutatja be a 2.7. ábra. A TDLAS rendszerek fényforrásai, a diódalézerek a közeli-infravörös tartományban (jellemzően 800-2000 nm között) működnek, ahol a gázok rotációs-vibrációs átmeneteinek felharmonikus elnyelési vonalai találhatók, melyek lényegesen gyengébbek, mint a közép-infravörös tartományban ($\sim 10 \mu\text{m}$ hullámhosszon) lévő vonalak. A diódalézerek keskeny emissziós spektruma és könnyű hullámhosszhangolhatósága azonban megfelelővé teszi őket spektroszkópiai rendszerek fényforrásaiként való felhasználáshoz.



2.7. ábra. Általános TDLAS berendezés elvi vázlata [17]

A diódalézerek további előnye, hogy a kilépő fénynyaláb kereskedelmi forgalomban olcsón kapható lencsék segítségével egyszerű módon párhuzamosítható, így a TDLAS berendezésekben alkalmazott úthossz nagymértékben növelhető. Ehhez a TDLAS rendszerekben lévő, a mintagázt tartalmazó abszorpciós cellákban történő többszörös visszaverődést alkalmaznak. Ezek az úgynevezett többutas (multipass) cellák növelik a TDLAS berendezések érzékenységét az optikai úthossz növelésével (2.7. ábra). A különböző alkalmazásokban leggyakrabban Herriott- vagy White-cellát használnak [26, 27], attól függően, hogy az alkalmazás az optikai stabilitást vagy a rendszer flexibilitását kívánja meg [28]. Herriot-cella alkalmazásakor a rendszer optikai beállítása nem kritikus, az esetleges rázkódás nem befolyásolja számottevően a mérőberendezés mérési pontosságát, ugyanakkor a cellában létrejövő interferencia-gyűrűk zavarják a mérést. White-cella használata esetén az optikai úthossz változtatható, a cella térfogata kisebb, azonban a beállítás pontossága az érzékenységet erősen befolyásolja.

A mérendő gáz koncentrációjának meghatározásához a 2.14. összefüggés alapján ismerni kell a cellába belépő fény intenzitását. Ehhez szükséges a 2.7. ábrán is látható referencia-nyaláb. A TDLAS berendezések további tartozéka lehet egy Fabry-Pérot etalon, mely a diódalézer hullámhosszának meghatározására szolgál. Mind a referencia-, mind a mérőcellából kilépő, mind az etalonon áthaladó fény teljesítményét egy-egy fotodetektor méri, melyek segítségével a mérendő gáz abszorpciós spektruma meghatározható és megfelelő elektronika segítségével feldolgozható.

Az elnyelődés mértékének meghatározásához négyféle módszert alkalmaznak: amplitúdó-modulációs, hullámhossz-modulációs, nagyfrekvenciás, és az ún. sweep-integration technikákat [28]. Amplitúdó-moduláció alkalmazása során a lézer által kibocsátott fény teljesítményét periodikusan változtatják mechanikus szaggató (chopper) vagy a lézer áramának megfelelő modulációja segítségével, a keletkezett jelet a modulációhoz képest állandó fázisban, lock-in detektorral mérik. Hullámhossz-moduláció segítségével nagyobb érzékenység érhető el, mint az amplitúdómodulációs technikával, így ez előb-

bit használják gyakrabban a TDLAS berendezésekben: a mérendő abszorpciós vonal félértékszélességével közel egyező (1-2 GHz) amplitúdójú, 1-25 kHz frekvenciájú szinusz- vagy fűrészfog-függvény szerint modulálják a lézer áramát; a mérések demodulációját a modulációs frekvencián vagy annak kétszeresén végzik. A mérésben jelentkező háttérjel miatt – ami az érzékenység csökkenéséhez vezet – a $2f$ feldolgozás az általánosan elterjedt [29]. Nagy-frekvenciás moduláció esetén a lézer hullámhosszát a rádiófrekvencia tartományban (általában 100 MHz és 10 GHz között) modulálják. Ekkor a lézer emissziós spektrumban a központi frekvencia mellett oldalsávok jelennek meg, emiatt a modulációs frekvenciának az abszorpciós vonal félértékszélességénél nagyobbak kell lennie, hogy az oldalsávok a mérést ne zavarják. A módszer hátránya, hogy nagysebességű detektorokra van szükség a mérésekhez, melyek jelentősen megdrágítják a berendezéseket. Előnye viszont, hogy a mérés zaja elméletileg a detektorzaj szintjére csökkenthető [30].

A TDLAS rendszerek érzékenységét befolyásolja a diódalézer hullámhossz-modulációja során fellépő maradék amplitúdómoduláció. Ez annak következménye, hogy a lézer áramának változásával nemcsak hullámhossza, hanem amplitúdója (teljesítménye) is változik. Az érzékenységet jelentősen befolyásoló másik fontos jelenség a berendezésekben lévő optikai elemeken (tükrökön, lencséken) fellépő etalon effektus.

A sweep-integration technika során 10-100 Hz frekvenciájú fűrészfog-függvény szerint változtatják a lézer áramát, és ezzel áthangolják a lézert a mérendő abszorpciós vonalon [26]. A feldolgozás a lézer modulációjához fázisban szinkronizált átlagolással történik, így a berendezés érzékenysége növelhető.

A TDLAS berendezések detektorainak jeléből, ha ismert a mért abszorpciós vonal erőssége, származtatni lehet a mért anyag koncentrációját és a rendszer érzékenységét. Ekkor azonban a cella falán való elnyelődés, fényszóródás, stb. hatását nem veszik figyelembe, ami – véleményem szerint – alapvetően hibás adatokhoz vezethet.

Külső rezonátoros diódalézerek segítségével több abszorpciós vonal is áthangolható. A Stanford Egyetem és a New Focus Inc. szenzora 1953-2057 nm közötti abszorpciós

vonalakon való áthangolással méri nemcsak a vízgőz, hanem a szén-dioxid, a nitrogén-dioxid és az ammónia légköri koncentrációját is [31]. A mérőberendezés becsült detektálási küszöbe vízgőz méréséhez 1 m optikai úthossz esetén 20 ppm, míg 33 m esetén 0,7 ppm.

Ballonos metán és vízgőz mérésekhez fejlesztette ki spektrométerét a Francia Légkör-szolgalat Pierre-Simon-Laplace Intézete [32, 33, 34]. Az SDLA (Spectromètre a Diodes Laser Accordables) berendezés 56 m optikai úthosszú nyitott többutas mérőcellát és egy referenciacellát tartalmaz. A referenciacella segítségével a mérés során hullámhosszkalibrálás és a diódalézer emissziós spektrumának folyamatos vizsgálata végezhető. A vízgőz méréséhez egy 1393 nm hullámhosszú diódalézert használnak direkt-differenciális mérési módszert alkalmazva, azaz az abszorpciós vonal maximumán és attól távol is végeznek mérést, és a két elnyelődés különbségéből számítják a vízgőz koncentrációját. A mérőberendezés sztratoszférikus, illetve troposzférikus vízgőz mérésére alkalmas 5%, illetve 10% pontossággal.

Repülőgépre telepített mérőrendszerek közül meg kell említeni a Southwest Sciences Inc. hullámhosszmodulált, 1316 nm hullámhosszúságú diódalézeren alapuló higrométerét [27], mely egy 25,06 m optikai úthosszú Herriott-cellát tartalmaz, érzékenysége 8 ppm, válaszideje 15 perc. A NASA JPL kutatócsoportja két TDLAS berendezést fejlesztett ki különböző repülőgépes mérésekhez [35, 10]: az egyik egy 50 cm optikai úthosszú mérőrendszer, 8 ppm-től 30000 ppm-ig képes mérni a vízgőzt; a második a NASA ER-2-es kutatórepülőgépén működött, amely sztratoszféra-méréseket végzett. Ebben a légköri tartományban a vízgőz koncentrációja alacsony (~ 5 ppm), emiatt 11,13 m hosszúságú optikai úthosszú Herriot-cellát használtak a mérésekhez. Ezzel a berendezéssel 0,1 ppm koncentrációtól 400 ppm-ig tudtak méréseket végezni, a rendszer mérési pontossága 5% 100 hPa alatti nyomás esetén, 8% 100-200 hPa nyomáson és 10% ennél nagyobb nyomáson.

Az előzőekben bemutatott direkt optikai abszorpciós eszközök érzékenysége nem éri el

a fotoakusztikus elven alapuló berendezéseket [36], melyekről bővebben a 2.4. fejezetben írok.

2.3.6. Vízgőzmérő rendszerek összehasonlítása

Az előző fejezetekben a légköri kutatások során leggyakrabban használt vízgőzmérő berendezések működését és legfontosabb jellemzőit mutattam be. Elmondható, hogy a bemutatott berendezések a légköri kutatások egy-egy speciális területén használatosak, ennek megfelelő érzékenységük, válaszidejük, robosztusságuk, súlyuk, bonyolultságuk. Ahhoz, hogy az előzőekben tárgyalt mérőeszközök alkalmazási területe könnyebben áttekinthető legyen, a 2.1. táblázatban összefoglaltam mérési tartományukat, válaszidejüket és azt a légköri magasságtartományt, ahol megfelelő pontosságú (az adott magassághoz tartozó, jellemző vízgőzkoncentráció 5%-a, ld. 2.3. ábra) mérés végezhető velük. Természetesen az egyes rendszerek légköri mérésekben való felhasználását az adott alkalmazás során megkövetelt válaszidő jelentősen befolyásolja.

Összefoglalva a légköri gázok mérésére használt eszközökkel szemben támasztott követelményeket és elvárásokat, a megfelelő, légköri kutatások során jól alkalmazható mérőberendezésre vonatkozóan az alábbi megállapításokat tehetjük [28]:

1. Érzékenysége alkalmassá teszi a légkörben előforduló kis koncentrációk (vízgőz esetén 3-4 ppm, ld. 2.3. ábra) mérésére.
2. Szelektivitásának köszönhetően a légkör adott összetevőjének független mérésére alkalmas.
3. Nagy dinamikus mérési tartománya miatt alacsony és magas koncentrációk (vízgőzre jellemzően 3-20000 ppm) egyaránt mérhetőek vele.
4. Jó időbeli feloldással (15-30 s) rendelkezik, így felhasználható *on-line* mérések végzésére.
5. Könnyen kezelhető, hordozható kivitelű, így *in situ* mérések végzésére alkalmas.

| Mérőeszköz | Mérési tartomány | Mérési magasság | Válaszidő |
|---------------------------------|------------------|-----------------|-------------|
| Tükrös harmat- pontmérő | -100 → +30 °C | 0-15 km | 10 – 100 s |
| FISH | 0,2 – 300 ppm | 8-15 km | 1 s |
| FLASH | 0,5 – 100 ppm | 10-15 km | 1 s |
| DIAL | 5 – 100 ppm | 10-14 km | 5 perc |
| Elektrolit higrométer | 0,8 – 1500 ppm | 5-16 km | 5 – 15 s |
| Kapacitás higrométer | -80 → +10 °C | 3-12 km | 15 – 60 s |
| Kvarc kristály oszillátor | > 50 ppb* | 0-12 km | néhány perc |
| SAW | -75 → +18 °C | 2-12 km | 2 – 25 perc |
| TDLAS (multipass) | 0,1 – 400 ppm | 8-13 km | 2 s |
| TDLAS (singlepass) | 8 – 30000 ppm | 0-12 km | 2 s |

*típustól függően <100 ppm, <1000 ppm, <100000 ppm

2.1. táblázat. Atmoszférikus vízgőz mérésére használt mérőeszközök jellemzői, alkalmazhatóságuk légköri mérésekhez. FISH, FLASH: Lyman- α higrométerek; SAW: felületi akusztikus hullám higrométer; TDLAS: hangolható diódalézeren alapuló optikai abszorpciós spektroszkóp

2.4. Fotoakusztikus mérőeszközök

A fotoakusztikus effektust a XIX. század végén Bell és Tyndall fedezte fel [37]. Tyndall kísérleteiben tintával töltött küvetára periodikusan megszaggatott napfényt bocsátott, és azt tapasztalta, hogy a fény szaggatási frekvenciájának megfelelő frekvenciájú hang ke-

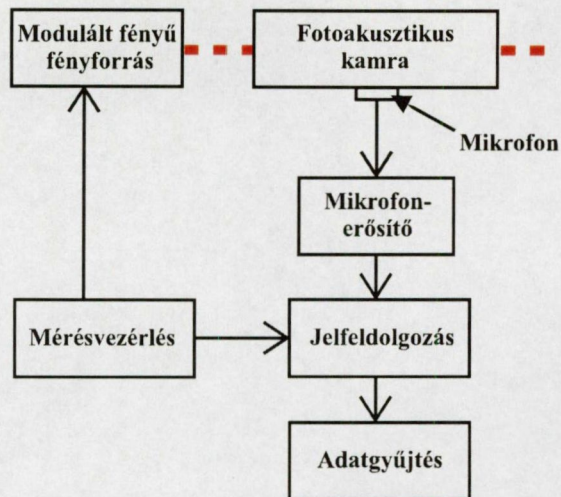
letkezett. A jelenség magyarázata az, hogy ha egy közegben (gázban, folyadékban vagy akár szilárd anyagban) fény nyelődik el, az anyag molekulái magasabb energiaszintre kerülnek. A gerjesztés megszűntével a molekulák visszakerülnek alapállapotba, energiájukat környezetüknek átadják, ezáltal felmelegítve azt. Periodikus gerjesztést használva periodikus hőmérséklet-, és nyomásváltozás alakul ki az anyagban, ami nyomásérzékeny detektorral (pl. mikrofonnal) mérhető. Mivel dolgozatomban témája gáz, ezen belül vízgőz fotoakusztikus mérése, a továbbiakban csak a gázfázisú fotoakusztikus mérések leírásával foglalkozom. Szintén eltekintek az impulzus üzemi fényforráson alapuló fotoakusztikus detektorok tárgyalásától, és csak folyamatos üzemi lézereken alapuló mérőberendezésekről beszélek.

A fotoakusztikus effektus által gerjesztett és mikrofon által mért jel S (μV) amplitúdója egyenesen arányos a gerjesztő fény I (mW) teljesítményével, a mérendő gáznak a gerjesztő fény hullámhosszához tartozó α (cm^{-1}) abszorpciós koefficiensével, a mérőmikrofon M ($\mu\text{V}/\text{Pa}$) érzékenységgel és az elnyelő gáz c (ppm) koncentrációjával:

$$S = I \cdot \alpha \cdot M \cdot c \cdot C \quad (2.15)$$

ahol C ($\text{Pa} \cdot \text{cm}/\text{mW}$) az úgynevezett kamra-konstans, ami a mérendő gázt tartalmazó fotoakusztikus kamra (vagy másnéven fotoakusztikus cella) akusztikus tulajdonságait jellemző arányossági tényező. Mivel a spektroszkópiai mérések célja általában gázok koncentrációjának minél pontosabb meghatározása, a fenti egyenletből láthatóan fotoakusztikus berendezés használata esetén ehhez a mérendő gáz erős abszorpciós vonalán működő, nagy teljesítményű fényforrásra, és érzékeny mérőmikrofonra van szükség. A C kamra-konstans megfelelő értéke a kamra gondos tervezésével biztosítható.

A fotoakusztikus mérőrendszerek általános felépítése látható a 2.8. ábrán. A fényforrásból kilépő, modulált fénynyaláb keresztülhalad a mintát tartalmazó fotoakusztikus kamrán. Itt történik a fotoakusztikus jelkeltés, és itt van elhelyezve a mérőmikrofon, melynek jele egy mikrofonerősítőn keresztül jut a jelfeldolgozó egységbe. A mikrofonjel erősítésére a nagyobb jel/zaj viszony eléréséhez van szükség, hiszen a keletkező fotoa-



2.8. ábra. Fotoakusztikus mérőrendszer vázlata

kusztikus jel jellemzően a néhány száz nV feszültségtartományba esik, így a rendszerben jelentkező, jellemzően 100 nV nagyságú elektromos zaj nagy mértékben ronthatja a rendszer érzékenységét. A mikrofonerősítő erősítése lehetőség szerint illeszkedik a fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvenciájához, és csak a rezonancia-frekvencia néhány száz Hertz frekvenciatartományú környezetében erősíti a bemenő jelet. A keletkező fotoakusztikus jel a modulációs frekvenciával azonos frekvenciájú, mérése fázisérzékeny detektorral, általában lock-in erősítővel történik, ami lehetővé teszi, hogy csak a modulációval megegyező, ahhoz képest állandó fáziskülönbségű jel kerüljön feldolgozásra, növelve ezáltal a fotoakusztikus rendszer érzékenységét. A feldolgozott jel az adatgyűjtő egységbe (például személyi számítógép, ipari adatgyűjtő rendszer, stb.) kerül további feldolgozásra. A mérőrendszer működését, tehát a moduláció és a jelfeldolgozás összehangolását a mérésvezérlő egység végzi.

Az eddigi általános bevezető után a következő fejezetekben a fotoakusztikus rendszerek fő részeit (fényforrás, fotoakusztikus kamra) ismertetem részletesebben.

2.4.1. Lézerek: a fotoakusztikus rendszerek fényforrásai

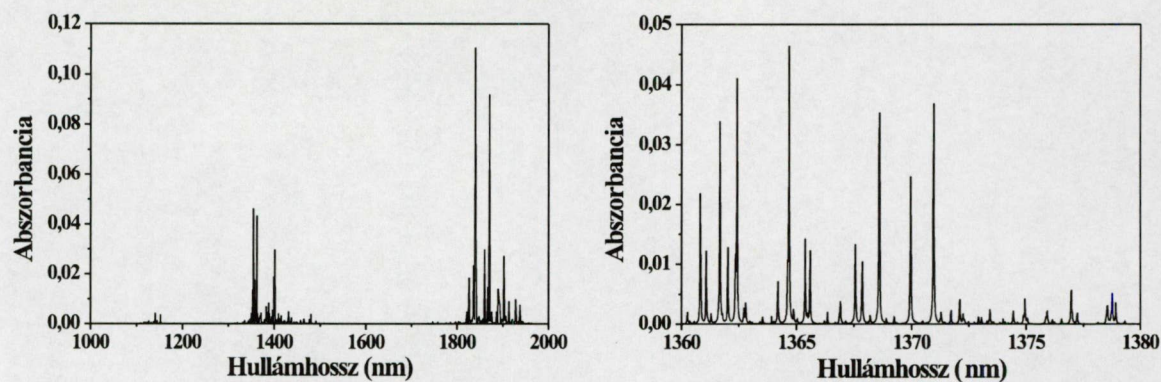
A fotoakusztikus technika spektroszkópai alkalmazásának elterjedése az 1960-as évek végén kezdődött a lézerfényforrások megjelenésével [38]. A lézerek ideális fényforrásai a fotoakusztikus mérőrendszereknek köszönhetően monokromatikus, nagy intenzitású, kollimált fénynyalábjuknak. A 60-as, 70-es években elterjedt szén-dioxid, szén-monoxid és egyéb gázlézerek nagy érzékenyséű koncentrációmérést tettek lehetővé, mivel a közép-infravörös hullámhossztartományban (jellemzően 5 és 11 μm között) sugároznak, ahol a gázok erős rotációs és vibrációs átmenetei találhatók. Hátrányuk az instabil működés, keskeny hullámhossztartományra korlátozott hangolhatóság, és a magas ár, ami miatt főként szűk körben alkalmazott, laboratóriumi berendezések fényforrásaként használják a szén-monoxid [39], illetve szén-dioxid lézereket [28, 40].

A fotoakusztikus jelkeltéshez a lézer modulációjára van szükség. A moduláció vonatkozhat a lézer amplitúdójára, illetve hullámhosszára, hiszen mindkét esetben időben változik az elnyelés mértéke, ami fotoakusztikus jel keletkezéséhez vezet. A gázlézerek amplitúdójának modulálására főként mechanikai szaggatókat (choppereket) használtak. Előnyük a 100%-os modulációs mélység, azonban működésük közben akusztikus zajt keltenek, ami mérés közben zavaró háttérjelként jelentkezik, így csökken a rendszer érzékenysége. Másik módszer a gázlézerek kisülési csöve áramának modulálása, de ekkor a modulációs mélység jóval 100% alatti, és a modulációs frekvencia is alacsony ($<100\text{ Hz}$). A lézerek amplitúdójának modulálására szintén elterjedt módszer az elektro-optikai eljárás, melynek során nemlineáris kristályra adott feszültség segítségével változtatják a lézernyaláb polarizációját, míg egy másik polarizátorral szűrik a mintatérbe jutó fénynyalábot. Az eljárás hátránya, hogy a modulációhoz nagy feszültség (400-5000 V) szükséges. A lézer modulációja történhet akuszto-optikai módszerrel is: egy kristályra adott hangfrekvenciás rezgés hatására a kristályban sűrűség hullámok jönnek létre, vagyis az áthaladó fény diffrakciót szenved. A diffraktált nyaláb a moduláció ütemében megjelenik, illetve eltűnik, ezáltal biztosítva a lézerfény modulációját.

Fotoakusztikus rendszerekben amplitúdó-modulációt alkalmazva háttérjelként jelenik meg a fotoakusztikus kamra be- és kilépő ablakain, illetve a kamra falain történő fényelnyelődéskor keletkező hang. Mivel ez a háttérjel a gerjesztő fény modulációjával szinkronban keletkezik, eliminálásában a fázisérzékeny detektálás sem segít. Ebből következően az amplitúdó-modulált fotoakusztikus technikák detektálási határát ez a háttérjel limitálja. Hullámhossz-modulációt használva azonban ez a háttérjel jelentősen csökkenthető, mivel a modulációs amplitúdó mindössze néhány század nm, amelyen belül a szilárd fázisú komponensek abszorpciója állandónak tekinthető. Ezért – amint azzal később még részletesen foglalkozok – bizonyos körülmények között hullámhossz-modulációval a mérőrendszer érzékenyebbé tehető. Meg kell azonban jegyezni, hogy az ablakok által elnyelt fény gerjesztette háttérjel diódalézerek esetén például nem tűnik el teljesen, ugyanis a hullámhossz-moduláció mellett maradék amplitúdó-moduláció (residual amplitude modulation, RAM) is fellép. A hullámhossz-modulációt például festéklézerek esetén elektro-optikai eszközök segítségével végzik [41].

A félvezetőlézerek megjelenésével különböző alkalmazások esetén a fotoakusztikus gázdetektálás újra előtérbe került. A diódalézerek rendelkeznek a gázlézerek olyan jó tulajdonságaival, mint a monokromatikus, könnyen párhuzamosítható fénynyaláb, de méretük kisebb, hangolhatóságuk egyszerűbb és nagyobb hullámhossztartományban végezhető, emellett áruk is kedvezőbb. Fényteljesítményük azonban kisebb, és a közeli infravörös tartományban sugároznak, ahol a gázok kombinációs átmeneteinek felharmonikusai vannak (2.9. ábra), melyek intenzitása messze elmarad a közép-infravörös tartományban lévő átmenetekétől, aminek következtében – ahogy az a 2.15. egyenletből látszik – a diódalézerekkel elérhető érzékenység kisebb.

A spektroszkópiai alkalmazásokhoz egymódusú működésük miatt többnyire elosztott visszacsatolású (DFB) [42], vagy külső rezonátoros diódalézereket alkalmaznak [43]. A DFB lézerek hullámhossza hőmérsékletük, illetve a rajtuk átfolyó áram segítségével változtatható. Hangolhatóságuk jellemzően 1 nm hullámhossz-tartományú, így általában



2.9. ábra. A vízgőz abszorbanciája az 1-2 μm -es tartományon. Az ábra jobb oldali grafikonján kiemeltem azt a hullámhossz-tartományt, amelyen a dolgozatomban ismertetésre kerülő lézerek működnek.

olyan berendezésekben alkalmazzák, amely egyfajta gáz szelektív mérését végzi.

A külső rezonátoros diódalézerek egy hangoló tükör (Littman-elrendezés) vagy egy rács (Littrow-elrendezés) mozgatásával hangolhatók általában ~ 10 nm hullámhossz-tartományon. A széles hangolhatósági tartomány miatt több összetevőt tartalmazó gázkeverékek egyes komponenseinek mérésére is használhatók.

A diódalézerek amplitúdó-modulációja egyszerűen megvalósítható úgy, hogy áramukat periodikusan a nyitóáram alatti és feletti, megfelelő módon kiválasztott értékek között változtatjuk. Mivel a DFB diódalézerek hullámhossza a rajtuk átfolyó áram függvényében változik, az áram kis mértékű periodikus változtatásával a lézer hullámhossza modulálható. Mivel mind a hullámhossz-, mind az amplitúdó-moduláció a DFB lézer áramának változtatásával történik, várható, hogy moduláció közben járulékos amplitúdó-, illetve hullámhossz-moduláció is történik. Ez egyrészt azt eredményezi, hogy amplitúdó-moduláció esetén a lézer sávzélessége megnövekszik, másrészt hullámhossz-moduláció esetén fellép a maradék amplitúdó-moduláció.

Külső rezonátoros diódalézer esetén a lézer hullámhosszát a rácsból, illetve a tükörből és rácsból álló optikai elrendezés határozza meg [44], amiknek nagy frekvenciás mozgatása a lézer stabilitását veszélyezteti. Emiatt külső rezonátoros diódalézerek esetén

általában amplitúdó-modulációt alkalmaznak. Külső rezonátoros diódalézerek fotoakusztikus mérőberendezések fényforrásaiként kétféle elrendezésben kerülhetnek alkalmazásra. Az egyik az úgynevezett rezonátoron belüli (intra-cavity) elrendezés, amikor a fotoakusztikus mérőcella a lézer rezonátorán belül van [45]. Ezen elrendezés előnye, hogy nagy fényteljesítmény gerjeszti a fotoakusztikus jelet. Hátránya azonban, hogy a lézer-rezonátoron belüli abszorpció miatt a lézer elveszítheti egymódusú, stabil működését. A másik lehetőség a rezonátoron kívüli (extra-cavity) elrendezés [46, 47]. Ebben az esetben a lézer működését nem befolyásolja a mérőcellában bekövetkező fényelnyelés. Ilyen fényforrás került alkalmazásra vízgőz koncentrációjának nitrogénben [48, 49, 42], illetve földgázban [50, 51] történő meghatározásához.

2.4.2. A fotoakusztikus mérőkamra

A fotoakusztikus rendszer másik fő eleme a mérendő gázt tartalmazó fotoakusztikus kamra: itt nyelődik el a fényforrás fénye és keletkezik a fotoakusztikus jel, amit a kamrába épített mikrofon segítségével mérünk.

A detektálás szempontjából kétféle kamratípust különböztetünk meg: rezonáns és nem-rezonáns modulációra optimalizált elrendezésűt [52]. Olyan kamrát készíteni, mely egyetlen frekvencián sem mutat rezonáns tulajdonságot, nem lehetséges. Attól függően, hogy a modulációs frekvencia a kamra valamely rezonancia-frekvenciájához közel esik, vagy sem, beszélünk rezonáns és nem-rezonáns detektálásról.

Nem-rezonáns detektáláskor a moduláció általában alacsony frekvenciájú (<100 Hz). Előnye, hogy alkalmazásához kis méretű kamra használható, ami gyors gázkicserélődést tesz lehetővé, vagyis a rendszer válaszideje alacsony lesz. Emellett – mivel a keletkező fotoakusztikus jel a modulációs frekvenciának és a kamra térfogatának is a reciprokával arányos – nagy fotoakusztikus jel keletkezik [53]. Az alacsony frekvenciás moduláció számos olyan fényforrás alkalmazását is lehetővé teszi, melyek magasabb frekvencián nem modulálhatók (például feketetest sugárzók). A kamra ablakán illetve falán történő

abszorpció hatására keletkező háttérjel azonban korlátozza a nem-rezonáns elrendezésű fotoakusztikus rendszerek érzékenységét.

Az utóbbi években a fotoakusztikus rendszerekben jobban elterjedt a rezonáns fotoakusztikus cellák használata. A fotoakusztikus kamra rezonátora általában egy henger alakú csövecske, melynek egyik alkalmasan választott rezonancia-frekvenciáján modulálják a fényforrás fényét. Ez a rezonancia többnyire az első longitudinális rezonanciához (azaz a (0,0,1) módushoz) tartozó frekvencia, ekkor a létrejövő állóhullámok frekvenciája (f (Hz)) az

$$f = \frac{c}{2 \cdot l} \quad (2.16)$$

képlettel adható meg [52], ahol c (m/s) a hang terjedési sebessége a gázban, l (m) pedig a rezonátor hossza. A minél nagyobb jel/zaj viszony elérése érdekében a fényforrás modulációs frekvenciájának meg kell egyeznie az f rezonancia-frekvenciával. Ha a rezonancia-frekvencia változik, akkor a modulációs frekvenciának azt követnie kell. A kamra rezonancia-frekvenciája a hang terjedési sebességén keresztül elsősorban a közegtől, azaz a gáz összetételétől függ. A hangsebesség természetesen a mérendő gáz fizikai tulajdonságainak is függvénye. A hang terjedési sebessége a hőmérsékletnek nemlineáris függvénye, melynek kiküszöbölésére legtöbbször hőmérséklet-stabilizált kamrát alkalmaznak [54]. A rezonancia-frekvencia nyomástól való függése elhanyagolható, ugyanis a hang terjedési sebessége a 10 – 1000 mbar nyomástartományon csak nagyon jelentéktelen mértékben változik a nyomással [55]. A rezonancia-frekvencia jelentős változásaira rezonancia-követő elektronikát építettek Angeli és munkatársai [56], ami azonban jelentősen bonyolítja a fotoakusztikus mérőberendezést.

2.4.3. A fotoakusztika alkalmazási területei

Fotoakusztikus mérőberendezést gyakorlatilag minden olyan tudományterületen és technológiai alkalmazás során használnak, ahol nagy pontosságú, érzékeny spektroszkópiai módszerre van szükség [57]. A nijmegeni egyetemen biológiai kutatásokban bogarak,

csírázó magvak gázkibocsátását (vízgőz, etanol, acetaldehid, etilén) mérik fotoakusztikus rendszerrel [39], illetve baktériumok működése közben felszabaduló etanolt 6 ppt (part-per-trillion, ezred ppm) érzékenységgel [40]. A wageningeni egyetemen mezőgazdasági kutatások során alkalmaznak fotoakusztikus rendszereket üvegházak gázcseréjének szabályozásához [58]. Kémiai kutatások során, például az energiaátadási folyamatokban, vagy reakciók kinetikájának tanulmányozásához is jól használható a fotoakusztikus effektus [59].

Természetesen a környezetvédelmi mérések során is alkalmaznak nagy pontosságú fotoakusztikus mérőeszközöket. Példaként említhető a müncheni Műszaki Egyetemen kifejlesztett fotoakusztikus korom-mérő berendezés [60], és a metán mérésére épített, 60 ppm érzékenységű fotoakusztikus mérőrendszer, melyet a heidelbergi egyetem Fizikai-kémiai Intézetének kutatói készítettek [61]. Ammónia 6 ppb érzékenységű detektálásához optikai szálal erősítővel kombinált diódalézeres fotoakusztikus berendezést [62] készítettek Santa Monicában (Pranalytica Inc.). Az egészségre káros HF mérésére 80 ppb érzékenységű detektort építettek a német hadsereg hamburgi kutatói [63]. Atmoszférikus kutatásokban a légkörben nyomnyi mennyiségben jelen lévő gázok (etén, metanol, etanol, széndioxid és vízgőz) koncentrációját méri egy teherautóra telepített mobil fotoakusztikus spektrométer [28, 64], melyet a zürichi Eidgenössische Technische Hochschule (ETHZ) fejlesztett ki. Ennek a berendezésnek az érzékenysége például etén esetére 70 ppt.

Ipari mérések során alkalmazott fotoakusztikus berendezés példaként említhető a folyamatirányító rendszer részeként működő, földgáz vízgőztartalmát 0,5 ppm pontossággal meghatározó mérőeszköz, melyet az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéken működő kutatócsoportunk épített [50, 51].

2.4.4. A diódalézeres fotoakusztikus mérőberendezések fejlesztési lehetőségei

A diódalézeres fotoakusztikus berendezések jel/zaj viszonyának javítását elősegítő fejlesztési irányokat két csoportra oszthatjuk, és így a jel növelését, illetve a zaj és jel-ingadozás (ami szintén zajként jelentkezik a mérés során) csökkentését célzó fejlesztési irányokról beszélhetünk. A keletkező fotoakusztikus jel növelése érdekében nagyobb fényteljesítményű, illetve erősebb abszorpciós vonalhoz tartozó hullámhosszon sugárzó diódalézereket használhatunk. Természetesen emellett minél nagyobb érzékenyséű mikrofonok használata célszerű. Azt azonban figyelembe kell venni, hogy ezek a fejlesztések a mérőrendszer árának jelentős növekedésével járhatnak. A mérési zaj csökkentése a fotoakusztikus kamrában akusztikus szűrőtérfogatok kialakításával elérhető, és nemcsak a külső, de a gáz áramlása során fellépő zaj is csökkenthető. A gerjesztő fény hullámhosszának változása abszorpció-változásban, és így a fotoakusztikus jel változásában jelentkezik, azaz a fotoakusztikus jel ingadozását elsősorban a lézer hullámhossz-stabilitásának biztosításával lehet csökkenteni. A zajscökkentő eljárásokhoz természetesen hozzátartozik a zajszegényebb mérőelektronika és a megfelelő adatfeldolgozási eljárások használata.

A dolgozatomban ismertetett munkám célja a fenti lehetséges fejlesztési irányok részletes vizsgálata. A végső cél ezen vizsgálatok eredményeire alapozva egy olyan fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer kifejlesztése, mely nagy pontossággal képes kimutatni a légköri vízgőz mennyiségét repülőgépes vagy légköri szimulációs mérések során úgy, hogy a változó környezeti jellemzők, mint a hőmérséklet vagy a nyomás, a lehető legkisebb befolyást gyakorolják a berendezés érzékenységére. Mindebből az is következik, hogy a lehetséges megoldások tudományos értéke mellett mindig döntő szempontként kellett mérlegelnem azok hatását a rendszer árára, és hosszú idejű stabilitására – hiszen a CARIBIC projektben a műszernek akár egy évig kell emberi beavatkozás nélkül működnie.

Fentiek alapján doktori értekezésem célja olyan fotoakusztikus rendszer kifejlesztése, mely 5% abszolút vízgőz-koncentráció mérési pontossággal, 4 nagyságrend dinamikus mérési tartománnyal rendelkezik, és a vízgőz-mérés pontosságát egyéb légköri összetevők nem befolyásolják. Ezen cél megvalósításához a következő feladatok teljesítését tűzöm ki:

1. Diódalézer amplitúdó- és hullámhossz-modulációjának összehasonlítása és megfelelő modulációs eljárás kidolgozása a fotoakusztikus rendszer különböző, a sztratoszférikus-troposzférikus mérések során előforduló nyomásokon való érzékenységének növelése szempontjából.
2. Olyan eljárás bevezetése, mellyel a vízgőz koncentrációjának fotoakusztikus jelből való származtatása során a mérendő gáz nyomása és hőmérséklete figyelembe vehető, ugyanis légköri mérések során a mérendő gáz nyomása és hőmérséklete folyamatosan változhat.
3. Olyan eljárás kidolgozása, amely a lézer hullámhossz-stabilitását biztosítja, ugyanis a mérendő gáz alacsony nyomása esetén kritikus a lézer hullámhosszának nagy pontossággal adott hullámhosszon tartása a fotoakusztikus vízgőzmérés megbízhatóságának növelése céljából.
4. A fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer célkitűzésben megfogalmazott tulajdonságainak vizsgálata és összehasonlítása légköri mérések során alkalmazott berendezésekkel (tükrös harmatpontmérők, Lyman- α berendezések) sztratoszférikus-troposzférikus körülmények között.
5. Változó gázösszetételű, vagy változó fizikai tulajdonságú gázminták mérése esetén a fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvenciája folyamatosan változik, ezért szükséges eljárás kidolgozása a fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvencia változásának követésére, a fotoakusztikus jel modulációs frekvenciától való függésének kiküszöbölésére.

3. fejezet

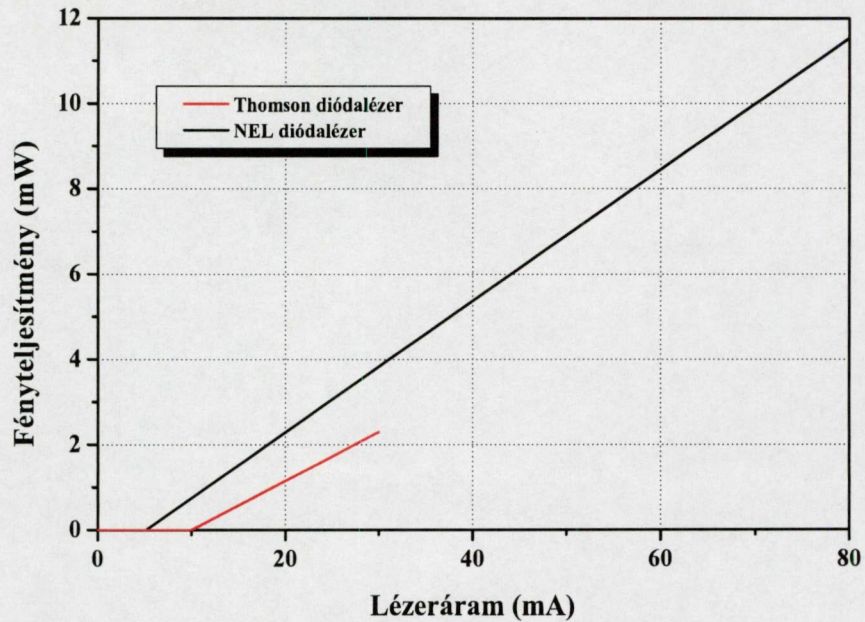
Tudományos eredmények

3.1. Mérési eszközök és módszerek

3.1.1. A méréseimhez használt fotoakusztikus rendszer építőelemei

Fényforrások. Az értekezésemben bemutatott kísérleteimhez háromféle DFB diódalézer használtam, melyek hullámhossza olyan tartományba esik, ahol a vízgőznek erős elnyelési vonalai találhatók (lásd 2.9. ábra): két, 2 mW fényteljesítményű, 1362,4 nm-es, illetve egy 1361,68 nm hullámhosszúságú, Thomson CSF gyártású, valamint egy 12 mW fényteljesítményű, 1370,96 nm-en működő, NEL gyártmányú (NLK1534STB, NEL Inc.) lézert. Előbbi kettő működési hullámhosszán található a vízgőz $(1, 0, 1)_{5,5} \leftarrow (0, 0, 0)_{4,4}$, illetve $(1, 0, 1)_{4,3} \leftarrow (0, 0, 0)_{3,2}$ kombinációs átmenetéhez tartozó, $1,7 \times 10^{-20}$ cm/molekula és $1,4 \times 10^{-20}$ cm/molekula vonalerősségű abszorpciós vonal, míg utóbbi a vízgőz $(1, 0, 1)_{2,2} \leftarrow (0, 0, 0)_{1,1}$ kombinációs átmenetéhez tartozó ($1,9 \times 10^{-20}$ cm/molekula vonalerősségű) elnyelési vonal hullámhosszán működik. A méréseimhez használt lézertípusok általam mért teljesítmény-áram karakterisztikái a 3.1. ábrán láthatóak.

A Thomson gyártmányú lézer vezérlését, azaz hőmérséklet- és áramkontrollját az SZTE Kísérleti Fizika Tanszék által fejlesztett lézermeghajtóval (PA-DL02) végeztem, míg az NEL lézert egy kereskedelmi forgalomban kapható lézermeghajtó (SDL-800, SDL Inc.) segítségével vezéreltem.



3.1. ábra. A méréseimhez használt lézertípusok teljesítmény-áram karakterisztikái: piros vonallal a Thomson gyártmányú, feketével az NEL gyártmányú lézer karakterisztikája látható.

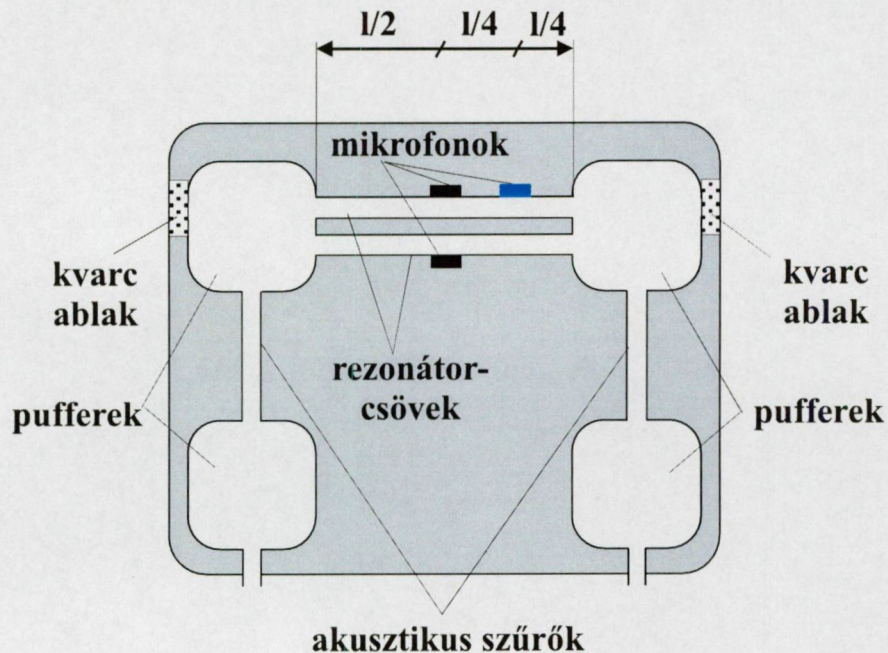
A DFB lézer aktuális hullámhosszát a moduláció során a lézer hőmérséklete, és áramának modulált és modulálatlan összetevője együttesen határozza meg. Emiatt a diódalézerek ezen paramétereit – melyeket a továbbiakban lézer működési paramétereknek (LMP-knek) fogok hívni – mind amplitúdó-moduláció mind hullámhossz-moduláció használata esetén optimalizálni kell az adott vízgőz elnyelési vonalhoz.

A diódalézerek amplitúdó-modulációját úgy valósítottam meg, hogy 50%-os kitöltésű négyszög-függvény alapján a lézer áramát küszöbértéke alatti szint, illetve a gyártó által megadott maximális szint között változtattam. Hullámhossz-moduláció esetén a lézerre adott konstans áramra szuperponált, ahhoz viszonyítva kis amplitúdójú ($\ll 50\%$) szinuszfüggvény alapján történt a diódalézer modulációja.

Fotoakusztikus kamrák. A dolgozatomban bemutatott mérésekhez használt fotoakusztikus kamrák konstrukciója megegyezik a munkacsoportunkban különböző gázok méréséhez kifejlesztett kamrákéval [42]. A kamrák keresztmetszeti rajza a 3.2. ábrán látható. A rezonáns fotoakusztikus kamra rozsdamentes acélból készült, $120 \times 100 \times 30$ mm méretű.

Az alkalmazott fotoakusztikus kamra akusztikus szűrői és a kialakított puffertérfogatok csökkentik a külső zajt és a gáz áramlása okozta zajt, így a rendszer alkalmas ipari és légköri körülmények közötti érzékeny mérésre. A fotoakusztikus kamrában két azonos méretű rezonátor került elhelyezésre, melyek közül csak az egyikén keresztül halad át a lézerfény, így csak ebben keletkezik a fotoakusztikus (PA) jel. A két rezonátorban elhelyezett mikrofonok jelét differenciálisan mérve a gáz áramlásából származó zaj tovább csökkenthető.

A kamrában elhelyezett rezonátorok 4,3 cm hosszúságúak, 4 mm belső átmérőjűek,



3.2. ábra. A dolgozatban bemutatott fotoakusztikus mérésekhez használt kamra keresztmetszeti rajza.

kísérleteimben a fotoakusztikus kamra (0,0,1) longitudinális rezonanciájához tartozó módot gerjesztettem, melyhez tartozó rezonanciafrekvencia atmoszférikus nyomású levegő esetén, 25 °C-on 3960 Hz.

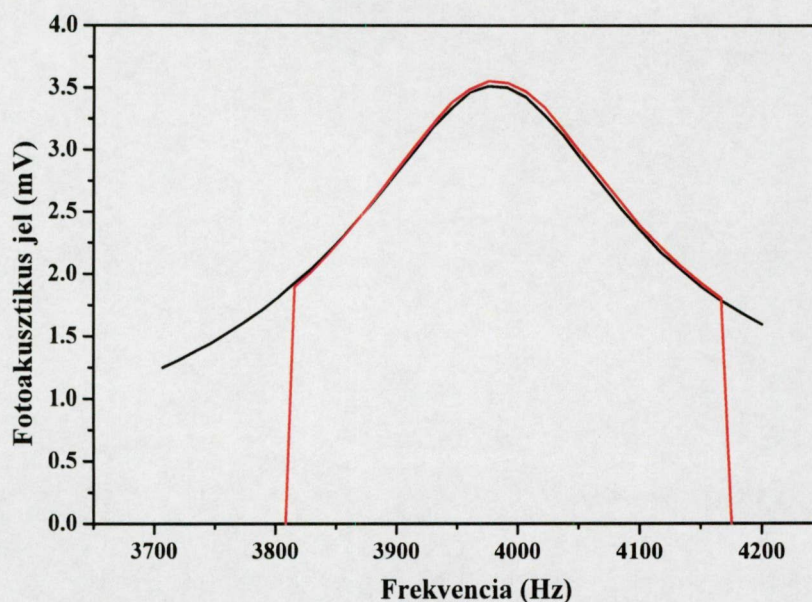
A későbbiekben bemutatott egyes alkalmazások során az egyik (célszerűen a mérő) rezonátorba beépítettem egy – a mérőmikrofonokkal azonos típusú – harmadik mikrofont (az ábrán kék színnel jelöltem), mely külső feszültséggel való gerjesztés esetén hangszóróként üzemelt.

A rendszer tartalmaz egy további kamrát, az ún. referenciakamrát, ami a mérendő gázkomponenst tartalmazza nagy koncentrációban, és amely a lézer hullámhosszának (esetleg teljesítményének) mérés közbeni ellenőrzésére szolgál.

A repülőgépre telepítendő rendszerben lévő fotoakusztikus kamra konstrukciója megegyezik a fent leírtakkal, de a lézer és a három kamra (ti. két mérő és a referencia kamra) kompakt tervezésű a berendezés teljes méretének kisebbé tétele érdekében.

A fotoakusztikus jel feldolgozásához használt eszközök. A fotoakusztikus kamrában elhelyezett mikrofonok (EK 3029, Knowles Inc., érzékenységük normál nyomáson 50 mV/Pa) jele egy differenciális mikrofonerősítővel (Palab 2f-1, Gáspár Elektroakusztika) került erősítésre, melynek erősítési fokozatai 1000 és 10000. A külső zaj további csökkentése érdekében az erősítő elektronikus frekvencia-sávszűrőt tartalmaz, mely a 3800 Hz és 4200 Hz frekvenciatartományú jeleket erősíti csak. A szűrők hatása a 3.3. ábrán látható a fotoakusztikus kamra rezonancia-görbéjének felvétele esetén.

A diódalézer modulációját vezérlő és a mért adatokat gyűjtő, 8 csatornás, 16 bites differenciális A/D (analóg-digitál), és 4 csatornás 12 bites D/A (digitál-analóg) konvertert tartalmazó berendezés (DAS1614) az SZTE Kísérleti Fizikai Tanszéken készült. A DSP (digitális jelfeldolgozó) chip által vezérelt elektronika D/A kimenetét a lézermeghajtó vezérlő bemenetére csatlakoztatva vezéreltem a diódalézer áramának modulációját. Ugyancsak a DSP vezérelte a mérő, illetve referencia kamrában lévő mikrofonok jelének



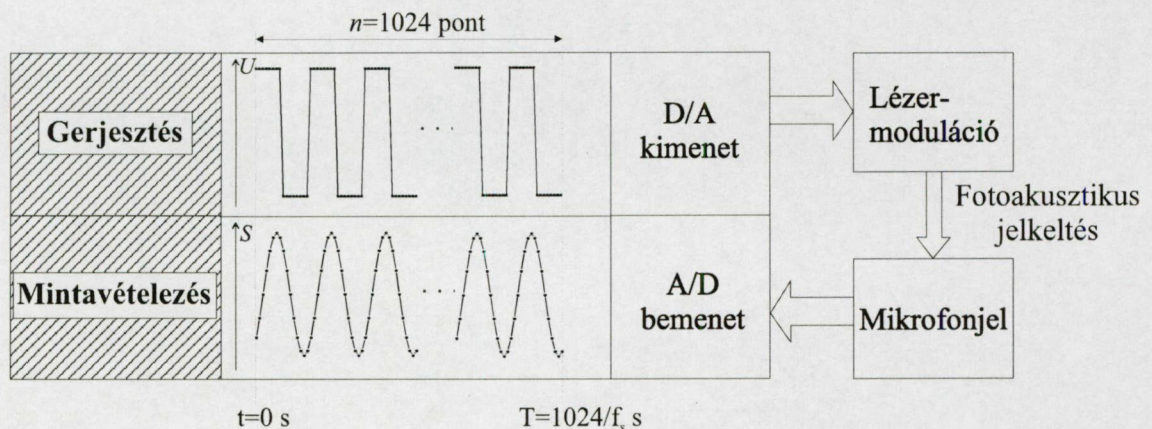
3.3. ábra. A használt mikrofonerősítő beépített szűrőjének hatása: a fotoakusztikus kamra rezonanciagörbéje szűrővel (piros görbe) és szűrő nélkül (fekete görbe) mérve

mérését a DAS1614 eszköz A/D átalakítóján keresztül.

Méréseim során összehasonlítottam a fotoakusztikus rendszer érzékenységét egy digitális fázisérzékeny (lock-in) erősítő (SR850, Stanford Research), illetve a DAS1614 berendezés alkalmazása esetén (ld. 3.2.1. fejezet).

A repülőgépre telepítendő eszköz vizsgálata során már az SZTE Optikai és Kvantum-elektronikai Tanszék és a Videoton Holding Rt. által közösen kifejlesztett lézermeghajtó és DSP alapú adatfeldolgozó egység segítségével végeztem méréseket, mely a DAS1614 rendszer kísérleti tapasztalataira épülő fejlesztések eredménye.

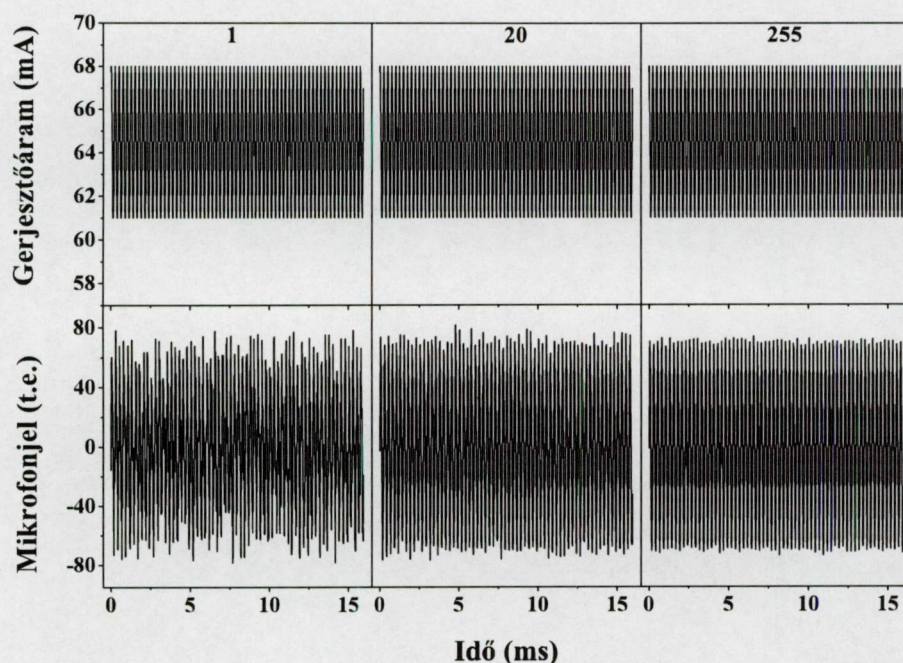
A fotoakusztikus jel feldolgozása szinkronizált mintavételezéssel. A fotoakusztikus mérések során szinkronizált mintavételezési technikát alkalmaztam (ld. 3.4. ábra), azaz a mikrofonok jelének mérését a lézer modulációjához szinkronizáltam: a lézer gerjesztése és a mért mikrofonjel mintavételezése egyszerre kezdődött, és a mintavételi valamint a frissítési frekvencia (azaz a D/A átalakítóra kiadott pontok gyakorisága, és az A/D átalakítón beolvasott pontok gyakorisága) megegyezett (f_s). A DAS1614 mérőberendezés esetén a mintavételi frekvencia 300 Hz-től 105 kHz-ig változtatható. A DSP diszkrét feszültségértékekből álló n pont hosszúságú szekvenciákon keresztül definiálja a D/A átalakítón kiadott feszültséget, melyet a lézer áramának modulálására használtam. A D/A átalakítón kiadott gerjesztés személyi számítógép segítségével generálható, így csaknem tetszőleges gerjesztési függvény alkalmazható. A mért jel mintavételezése szintén n pontból álló szekvenciákba történik. Az adatfeldolgozás miatt (gyors Fourier-transzformáció) n praktikusán 2-nek egész kitevős hatványa. Figyelembe véve az atmoszférikus alkalmazások során megkövetelt mérési időt, az n számot méréseim során 1024-nek választottam. A mintavételi frekvenciát a lézer modulációs frekvenciájának



3.4. ábra. A szinkronizált mintavételezés elve. A lézerre adott gerjesztés és a keletkezett fotoakusztikus jel mintavételezése ugyanazon időpillanatban indul. A kimenet frissítési frekvenciája és a mintavételezési frekvencia megegyezik (f_s); a gerjesztést és a mintavételezést azonos hosszúságú szekvenciákban tároljuk.

16-szorosára választottam (~ 64 kHz), azaz az egyaránt 1024 pontból álló gerjesztési és mintavételezési szekvencia pontosan 64 modulációs periódust tartalmaz.

A szinkronizált mintavételezés lehetőséget teremt a mért fotoakusztikus jel fázis helyes átlagolására, ami nagymértékben növeli a rendszer jel-zaj viszonyát. A fázis helyes átlagolás a DAS1614 berendezés segítségével egyszerűen elvégezhető: ismételve a gerjesztést és időben átlagolva a mért fotoakusztikus jelet. Az átlagolás során a fázis helyesség teljesül, hiszen a mintavételezés minden mért szekvencia esetén a gerjesztés azonos fázisában kezdődik. A szinkronizált mintavételezési technikával történő mérést szemlélteti a 3.5. ábra. Az ábra felső grafikonján látható a lézerre adott gerjesztőáram, míg alsó részén a fotoakusztikus rendszer választ ábrázoltam 1, 20, illetve 255 mérési szekvencia átlagolása esetén. Mint az ábráról látható, a gerjesztést többször ismételve,



3.5. ábra. A szinkronizált mintavételezés hatása a mérési zaj csökkentésére 1, 20, illetve 255 mérés átlagolás esetén. Felül: lézer gerjesztő árama, alul: a fotoakusztikus kamra gerjesztésre adott válasza

és mindannyiszor mérve a rendszer válaszát, majd a válaszokat átlagolva a mérés zaja csökkenthető, a rendszer jel/zaj viszonya megnövelhető.

A szinkronizált mintavételezés alkalmazása esetén a mérés zaja az átlagolt szekvenciák négyzetgyökének megfelelően csökken, azaz például 20 szekvenciát átlagolva a zaj egy mért szekvencia zajának 23%-ára, míg 255-öt átlagolva 6%-ára csökken. Méréseim során, mivel a referencia kamra esetén a mérés jel/zaj viszonya sokkal nagyobb volt, mint a mérő kamráé, miután előbbi nagy koncentrációban (néhány ezer ppm) tartalmazott vízgőzt, az átlagolt szekvenciák számát a referencia kamrában 20-ra, a mérő kamrában a DAS1614 által megengedett maximális értékre, 255-re választottam. Ennek megfelelően a mérési idő 400 ms volt a referenciakamrában, és 4 s a mérőkamrában.

A DSP-re alapuló szinkronizált mintavételezési technika lehetőséget nyújt a mért időjel változatos feldolgozására. A dolgozatomban bemutatott mérések esetén digitális lock-in [65], és gyors Fourier-transzformáció (FFT) [66] módszert használtam, illetve a lézer hullámhosszának megfelelő értéken tartására kidolgozott eljárás használatakor a referencia kamra jelének egy speciális feldolgozását alkalmaztam. A különféle adatfeldolgozási eljárások használata miatt méréseim bemutatásakor mindig megadom majd az alkalmazott eljárást.

A dolgozatomban bemutatott kísérletekhez használt eszközöket (lézer, lézervezérlő, jelfeldolgozó elektronika) és modulációs eljárásokat foglaltam össze a következő oldalon, a 3.1. táblázatban. A táblázat utolsó oszlopában feltüntettem azon publikációim hivatkozási helyeit az irodalomjegyzékben, melyek az egyes kísérletek eredményeit foglalják össze.

| A kísérlet célja | Mod. | Lézer | Lézervezérlő | Jelfeld. el. | Publ. |
|---|------|--------------------|--------------|--------------------------|----------|
| A rendszer alkalmazhatóságának vizsgálata légköri szimulációs mérésekben | AM | Thomson, 1362,4 nm | PADL-02 | DAS1614, Lock-in erősítő | [67, 68] |
| A hullámhosszmoduláció érzékenység-növelő hatása | HM | Thomson, 1361,8 nm | PADL-02 | DAS1614 | [69, 70] |
| Nyomásoptimalizált hullámhosszmoduláció | HM | Thomson, 1361,8 nm | PADL-02 | DAS1614 | [71] |
| Alacsony nyomásra optimalizált hullámhosszmoduláció 10 mW fényteljesítményű diódalézerrel | HM | NEL, 1371 nm | SDL | DAS1614 | [72] |
| Repülőgépre telepített berendezés | HM | NEL, 1371 nm | Videoton | Videoton | |

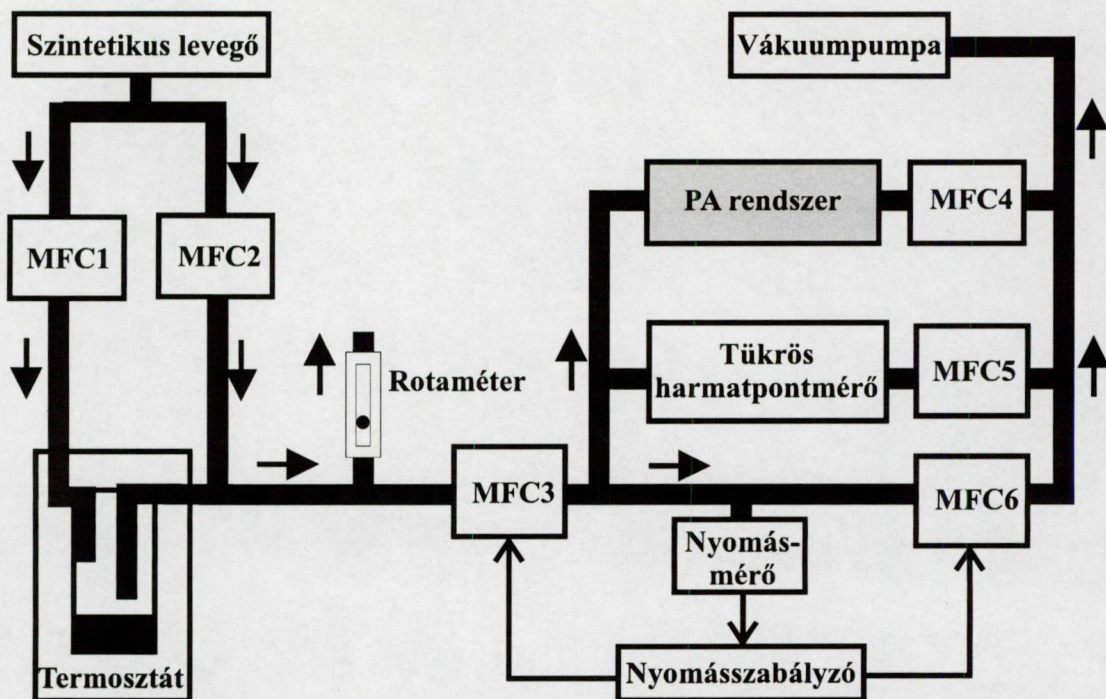
3.1. táblázat. A dolgozatban bemutatott kísérletek célja, a mérésekben használt módszerek és eszközök. Mod.: Modulációs eljárás, AM: amplitúdómoduláció, HM: hullámhosszmoduláció; Jelfeld. el.: jelfeldolgozó elektronika; Publ.: az adott kísérletet bemutató tudományos közlemény hivatkozási helye az irodalomjegyzékben.

3.1.2. A fotoakusztikus rendszerek kalibrálására szolgáló módszerek

A fotoakusztikus jel vízgőz-koncentrációvá való átszámításához, valamint a rendszer érzékenységének meghatározásához szükséges a mérőrendszer kalibrációja. Mivel meteorológiai alkalmazások során a mérendő gáz nyomása változik, ezért a kalibrációt több olyan nyomásértéken célszerű elvégezni, melyek az atmoszférikus kutatásokra jellemző nyomástartományba esnek.

A fotoakusztikus rendszert szintetikus levegő alkalmazásával egy tükrös harmatpontmérőhöz (General Eastern HYGRO Dew point monitor, Model 1311DR) kalibráltam, amely megbízhatósága miatt alkalmas vízgőzmérő rendszerek előzetes kalibrálásához, amint arról a 2.3.1 fejezetben már szó esett. A kalibráláshoz egy gázkezelő rendszert építettem, melynek sematikus rajza a 3.6. ábrán látható. A különböző vízgőz-koncentrációkat az MFC1 és MFC2 áramlásszabályozók (mindkettő Tylan 2900 típusú) segítségével állítottam elő. Az MFC1-gyel szabályzott szintetikus levegőt egy termosztáttal állandó hőmérsékleten tartott, vizet tartalmazó edényen áramoltattam keresztül, ezáltal vízgőztartalmát állandó értéken tartottam. Az MFC1 és MFC2 áramlásszabályozók segítségével – a száraz és megnövelt vízgőztartalmú szintetikus levegő keverésével – különböző vízgőz-koncentrációjú mintákat állítottam elő.

A fotoakusztikus rendszeren, és a tükrös harmatpontmérőn átáramló gáz sebességét egy-egy áramlásszabályzó (MFC4 és MFC5) segítségével tartottam állandó értéken, a fotoakusztikus kamrában $200 \text{ cm}^3/\text{perc}$, a tükrös harmatpontmérőn keresztül $500 \text{ cm}^3/\text{perc}$ volt a gáz áramlási sebessége. A mérőrendszerben lévő nyomás változtatását és állandó értékének biztosítását egy két áramlásszabályozót (MFC3 és MFC6) és egy nyomásmérőt tartalmazó nyomásszabályzó rendszerrel (MKS Type 250 Controller) végeztem. A rendszer nyomását a két áramlásszabályozón átfolyó gáz mennyiségének változtatásával szabályoztam a beállított és az aktuálisan mért nyomás különbségének megfelelően. A gázkezelő rendszerben a folyamatos áramlást egy vákuumpumpa biztosította, a rotaméteren



3.6. ábra. Kalibráló rendszer vázlata

keresztül folyó, adott vízgőz-koncentrációt tartalmazó gázból vett minta az MFC3 áramlásszabályozón keresztül került a mérőrendszerbe.

A kalibrálás során a fotoakusztikus méréssel egyidejűleg mértem a vízgőz koncentrációját a tükrös harmatpontmérő segítségével is, amely által mért harmatpontot a 2.8. egyenlet segítségével koncentrációvá átszámítva határozhatók meg különböző nyomások esetében a fotoakusztikus rendszer kalibrációs görbéi.

A fotoakusztikus rendszer kalibrálásához az előzőben bemutatott rendszeren kívül alkalmaztam az úgynevezett kifagyasztásos eljárást [50] is. A módszer alapja, hogy a mintagáz vízgőz-tartalma a gáz hőmérsékletének szabályozásával kontrollálható. Folyékony nitrogénnel hűtött alkoholfürdőbe merülő rézcsövön átáramoltatva a mintagázt, elérhető, hogy vízgőz-tartalma 0,5 ppm-től akár néhány ezer ppm-ig ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól $\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ harmatpontig) változzon. A fotoakusztikus rendszer kalibrálása során ebből a mintagázból egy tűszelepen keresztül egy vákuumpumpa segítségével vett mintát áramoltattam

át folyamatosan a fotoakusztikus kamrán. A mintavevő tűszelep és a vákuumpumpa segítségével a kamrában lévő nyomást is szabályozni tudtam, így a rendszer kalibrálását a légköri kutatásokhoz illeszkedő vízgőz-koncentrációk és nyomásszintek esetén végezhettem el.

A fotoakusztikus rendszer különböző nyomásokon felvett kalibrációs görbéire illesztett egyenesek meredeksége adja az **érzékenységet** ($E(\text{nV/ppm})$) az adott nyomás esetén. A rendszer **detektálási küszöbe** szintén a kalibrációs egyenes meredekségéből számítható az IUPAC által javasolt $3 \cdot \sigma/E$ képlet segítségével, ahol σ a fotoakusztikus rendszerrel mért háttérjel ingadozása. A kalibráció során az adott nyomás beállítása után a mintagázt -90 °C hőmérsékletre hűtöttem, és itt stabilizáltam a gáz hőmérsékletét (vígőz-koncentrációját) kb. 30 percen keresztül. Ezalatt az idő alatt mértem a fotoakusztikus háttérjel ingadozását (σ), amit felhasználtam a rendszer detektálási küszöbének meghatározásához. Ezen a hőmérsékleten a vízgőz elnyelése nem kelt mérhető fotoakusztikus jelet, tehát ez az érték valóban a rendszer háttérjelenek felel meg.

3.1.3. A lézer működési paraméterek optimalizálása

A diódalézer működési paramétereinek optimalizációja amplitúdó- és hullámhossz-moduláció esetén különböző eljárást igényel. Az LMP-k optimalizálása amplitúdó-moduláció esetén csak a diódalézer hőmérsékletének optimalizálását jelenti, hiszen az áram modulált és modulálatlan összetevője rögzített úgy, hogy a moduláció a lézer nyitóárama alatti szint és a maximálisan a lézerre adható áramszint között történjen. Az optimalizálásához állandó vízgőztartalmú minta esetén változtatva a lézer hőmérsékletét megkerestem a maximális fotoakusztikus jelet, azaz a vízgőz abszorpciók vonalának maximumát. A maximális fotoakusztikus jelhez tartozó hőmérséklet jelenti az optimális hőmérsékletet (azaz hullámhosszat), amelyen a mérések során a lézer hőmérsékletét stabilizáltam.

Hullámhossz-moduláció alkalmazásakor az optimalizálás nemcsak a lézer hőmérsék-

letére, hanem áramának modulált és modulálatlan összetevőjére is kiterjed. Mivel a molekuláris abszorpciós vonalak különböző szélességűek, minden vonalhoz a következőképpen optimalizáltam az LMP-eket: egy adott modulációs amplitúdóhoz meghatároztam a dióda áramának modulálatlan összetevőjét úgy, hogy a lézerre adott áram maximális értéke a gyártó által megadott áram határértékkel egyező legyen. Ezután a lézer hőmérsékletét változtatva megkerestem a legnagyobb fotoakusztikus jelhez tartozó hőmérsékletet, mely az adott modulációs áramhoz tartozó optimális hőmérsékletnek felel meg. Megismételve ezt az eljárást több modulációs amplitúdó esetére, az optimális LMP-k az összes maximális fotoakusztikus jel közül a legnagyobbhoz tartozó modulációs paraméterek [36].

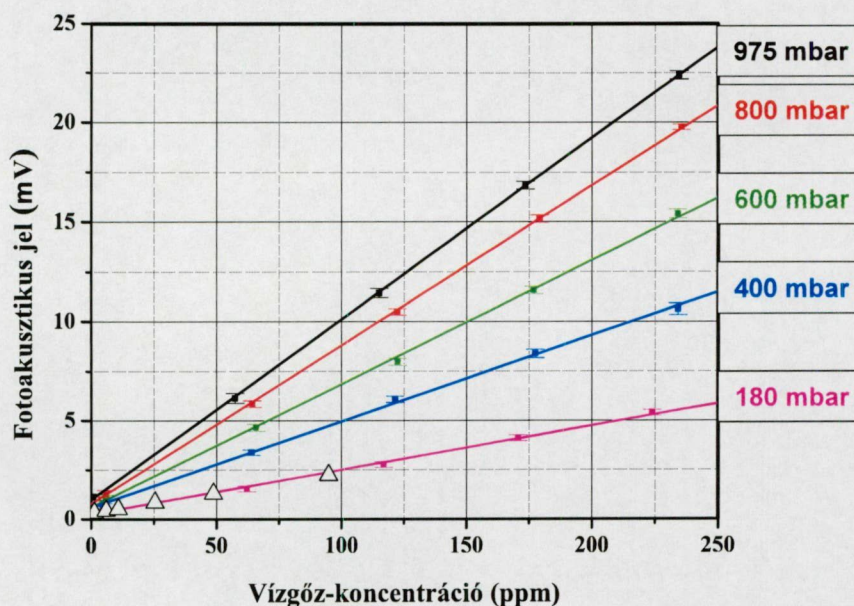
3.2. A fotoakusztikus mérőrendszer érzékenységének javítása

Fotoakusztikus kutatócsoportunk első, diódalézereken alapuló vízgőz-koncentráció mérő berendezésének érzékenysége $28,5 \text{ nV/ppm}$, detektálási küszöbe pedig 13 ppm volt [42]. Ez a detektálási küszöb a 2.3. ábrát figyelembe véve nem megfelelő a légköri jelenségek kutatásához, a rendszer érzékenységét növelni kellett. A külső rezonátoros lézer továbbfejlesztésével sikerült ugyan a kimenő teljesítményt és a hangolhatóságot megnövelni, ami az előző rendszerhez képest nagyobb érzékenységet eredményezett [44], de a repülőgépre telepített mérőberendezés fényforrásának a mechanikai rezgésekkel szemben ellenállónak kell lenni, ami, tekintve a külső rezonátoros lézerek beállításának pontosságigényét, elveti alkalmazásuk lehetőségét ezekben a berendezésekben. Emiatt úgy döntöttünk, hogy a dolgozatomban bemutatott, légköri mérések végzéséhez fejlesztett fotoakusztikus mérőberendezések fényforrásaiként DFB diódalézereket használunk. Ebben a fejezetben megvizsgálom a fotoakusztikus rendszer alkalmazhatóságát légköri mérésekhez különböző diódalézerek, illetve különböző modulációs eljárások használata esetén a rendszer érzékenységének és detektálási küszöbének szempontjából.

3.2.1. Amplitúdó-modulált diódalézer fényforrású rendszer jellemzése

Első lépésként megvizsgáltam, hogy a rendszer amplitúdó-moduláció használata esetén alkalmas-e atmoszférikus körülmények között megfelelő érzékenységű vízgőzmérésre [67]. A fotoakusztikus rendszer fényforrása egy 2 mW fénytéljesítményű, 1362,4 nm hullámhosszon működő, amplitúdó-modulált Thomson gyártmányú diódalézer (ld.3.1. táblázat).

A fotoakusztikus rendszert kalibráltam 180, 400, 600, 800 és 975 mbar nyomások esetén, az így nyert kalibrációs görbék a 3.7. ábrán láthatók. Mint az ábráról látható, a fotoakusztikus jel valóban egyenesen arányos a vízgőz koncentrációjával, azonban a kalibrációs egyenesek meredeksége különböző nyomások esetén különböző.



3.7. ábra. Kalibrációs görbék különböző nyomásokra

Az egyes nyomásokra számított érzékenységi értékek láthatók a 3.2. táblázatban. A fotoakusztikus rendszerben lévő háttérjel ingadozása (σ) kb. 100 nV volt. Feltételként szabva a célkitűzéseimben megfogalmazott 5% abszolút vízgőz-koncentráció mérési pon-

tosságot, a 3.2. táblázatból leolvasható detektálási küszöb értékekből megállapítható, hogy a fotoakusztikus rendszer alkalmas a troposzférában vízgőzmérésre (kb. 300 mbar nyomásig, ahol 20 ppm detektálási küszöb szükséges), azonban a tropopauza feletti légrétegekben (200 mbar alatti nyomáson) történő mérésre az érzékenység még nem elegendő (kb. 5 ppm szükséges, vö. 2.3. ábra).

| Nyomás $P(hPa)$ | Kalibrációs görbe $S(\mu V) = a \cdot c(ppm) + b$ | Érzékenység nV/ppm | Det. küszöb (ppm) | |
|--------------------|--|-------------------------|-------------------|-----------|
| | | | jelenlegi | szükséges |
| 975 | $0,09125 \cdot c + 0,9754$ | 91 | 2,4 | 500 |
| 800 | $0,08028 \cdot c + 0,7887$ | 80 | 2,7 | 250 |
| 600 | $0,06241 \cdot c + 0,6183$ | 62 | 3,6 | 120 |
| 400 | $0,04371 \cdot c + 0,5817$ | 44 | 5,1 | 55 |
| 180 | $0,02246 \cdot c + 0,2591$ | 22 | 9,6 | 4 |
| 180* | $0,02246 \cdot c + 0,2591$ | 22 | 6,5 | 4 |

3.2. táblázat. Amplitúdó-modulált diódalézer fényforrású fotoakusztikus rendszer kalibrációs egyeneseinek egyenletei, az ezekből származtatott érzékenység értékek, valamint a becsült detektálási küszöbök különböző nyomások esetén. A detektálási küszöbök légköri mérésekben megkívánt értékeit szintén feltüntettem. A *-gal jelölt mérés során digitális lock-in erősítőt használtam.

Összehasonlító méréseket végeztem digitális lock-in erősítő (SR 850, Stanford Research) alkalmazásával. Ez lehetőséget biztosított arra, hogy a DAS1614 adatfeldolgozó rendszert és az általam használt adatkiértékelési eljárást (lock-in kiértékelés) összehasonlítsam egy nagy érzékenységű, kereskedelmi forgalomban kapható fázisérzékeny detektorral. Mivel a rendszer érzékenysége 180 mbar nyomáson volt a legrosszabb, ahol alsó-sztratoszférikus körülmények közti mérés során a fotoakusztikus rendszernek fontos nagyobb érzékenységgel működnie, itt végeztem egy újabb kalibrációt, az előzőekben is használt kalibrációs rendszer segítségével. A 3.7. ábrán üres fekete háromszöggel láthatók a lock-in erősítő segítségével mért kalibrációs pontok, melyek láthatóan jól illeszkednek a DAS1614 eszközzel mért kalibrációs egyenesre. A fotoakusztikus rendszer detektálási küszöbe 3 ppm-et javult a digitális lock-in erősítő alkalmazásával a lock-in

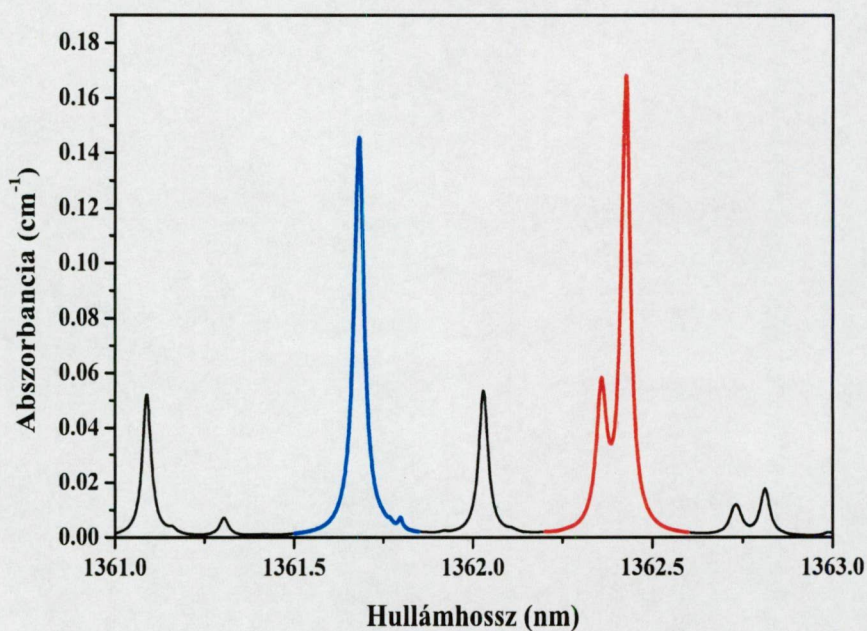
erősítővel történő mérés kisebb jelingadozása miatt, mindazonáltal ez az érzékenységjavulás nem számottevő. Ennek alapján elmondható, hogy az SZTE Kísérleti Fizikai Tanszékkal közösen kifejlesztett fotoakusztikus mérésvezérlő rendszerünk, melynek adatgyűjtő és feldolgozó berendezése a DAS1614 eszköz a lock-in erősítőhöz viszonyítva olcsóbb, és számos, rugalmasan alkalmazható gerjesztési és adatfeldolgozási eljárást tesz lehetővé, alkalmassá tehető légköri kutatások végzésére. Mindazonáltal a fotoakusztikus rendszer érzékenysége alacsony nyomásokon még nem megfelelő légköri kutatásokhoz. Meg kell tehát vizsgálni a rendszer más alkotórészeinek tulajdonságait – így például a fényforrás modulációját – az érzékenységre gyakorolt hatásuk szempontjából.

3.2.2. A hullámhossz-moduláció hatása az érzékenységre

A dolgozat bevezető részében leírtak alapján azt várhatjuk, hogy a rendszer érzékenységét növelni lehet, ha amplitúdó-moduláció helyett hullámhossz-modulációt alkalmazunk. A keletkező fotoakusztikus jel elméletileg ugyanakkora mindkét esetben, viszont a háttér kisebb hullámhossz-moduláció használatakor.

Hullámhossz-modulált diódalézeres mérés esetén azonban a dióda áramának modulált részét illeszteni kell az elnyelési vonal félértékszélességéhez [29, 73]. Az előzőekben bemutatott rendszer fényforrása, az amplitúdó-modulációs mérésekhez használt diódalézer egy olyan hullámhosszon működött, ahol két vízgőz elnyelési vonal egymáshoz igen közel található (3.8. ábra pirossal jelölt szakasza). Emiatt ez a lézer hullámhossz-modulációhoz nem megfelelő, ezért kicseréltem egy olyan diódalézerre, melynek működési hullámhossz-tartományán a vízgőznek egyszeres elnyelési vonala van (3.8. ábra kék szakasz). A hullámhossz-moduláció vizsgálatára alkalmazott rendszer fényforrása egy 1361,68 nm-en működő, 2 mW fényteljesítményű Thomson-lézer volt. Miután beállítottam a 3.6. ábrán látható kalibráló rendszer segítségével 1000 mbar-t és konstans vízgőz-koncentrációt, optimalizáltam a lézer működési paramétereit (LMP-eket). A lézerre adható maximális áram 37 mA volt, az optimális LMP-k a következőknek adódtak:

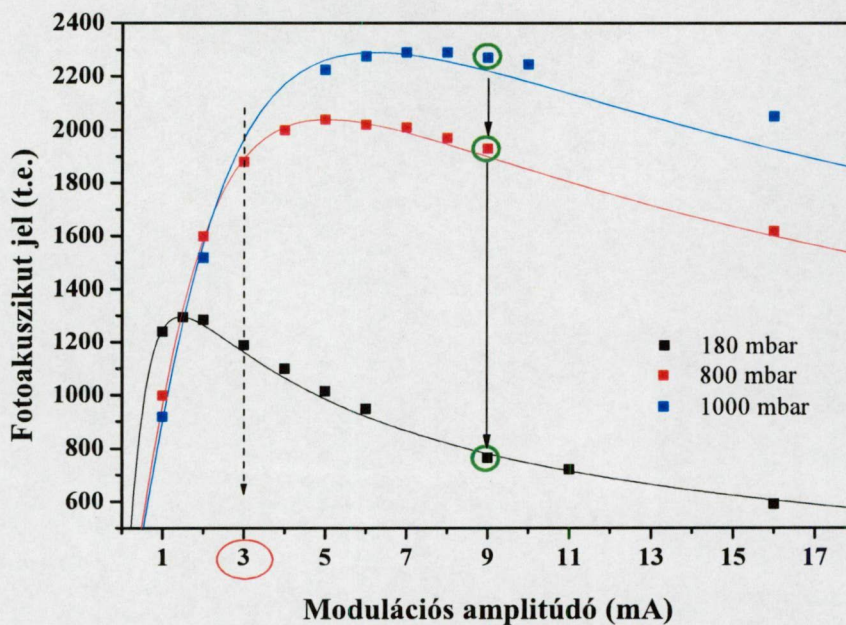
28 mA modulálatlan áram, 9 mA modulációs amplitúdó és 18 °C lézerhőmérséklet. A fotoakusztikus jel feldolgozásához ismét a lock-in kiértékelési eljárást használtam.



3.8. ábra. A vízgőz abszorbanciája az amplitúdó-modulációhoz (piros) és a hullámhossz-modulációhoz (kék) használt lézerek működési hullámhossztartományán.

Kalibrálva az 1000 mbar-ra optimalizált fotoakusztikus rendszert 1000, 800 valamint 180 mbar nyomáson a 3.6. ábrán látható elrendezés segítségével a 0-100 ppm koncentrációtartományon, a rendszer detektálási küszöbe 2, 5, 2, 6 és 8, 0 ppm-nek adódott. Ez azt jelenti, hogy sikerült ugyan a rendszer detektálási küszöbét 180 mbar nyomásra 20%-kal javítani, de az még mindig nem érte el a digitális lock-in detektorral kapott 6,5 ppm-et, és elmaradt az erre a nyomásra célul kitűzött 4 ppm értéktől.

Elvégeztem a lézer működési paramétereinek optimalizálását 180 és 800 mbar nyomásokon, és a 3.9. ábrán látható görbesereget kaptam. Az ábrán feltüntettem az előzőleg 1000 mbar-ra elvégzett optimalizálás eredményét is. Zölddel bekarikázva láthatóak azok a pontok, melyek az 1000 mbar-ra optimalizált LMP-khez tartoznak. Látható, hogy alacsony nyomás esetén az ezen beállítással elért fotoakusztikus jel az alacsony nyomáshoz



3.9. ábra. A lézer modulációs amplitúdójának optimalizálása 180 (fekete színnel jelölve), 800 (piros) és 1000 mbar (kék) nyomáson. Zöld karikával jelöltem az 1000 mbar-ra optimalizált LMP-khez tartozó fotoakusztikus jeleket. A szaggatott nyíl azt az amplitúdót mutatja, mellyel mindhárom nyomásra elfogadható érzékenység érhető el. A folytonos vonallal ábrázolt görbe a különböző modulációs amplitúdók esetén az egyes nyomásokra a 3.1. egyenlettel számított fotoakusztikus jelet mutatja.

tartozó optimális beállítással nyerhetőnek csupán 60%-a, azaz, ahogy azt az előzőekben bemutattam, jelentős érzékenységsökkenés jelentkezett 180 mbar esetén a nem megfelelő működési paraméterek használata miatt. Az ábra alapján kiválasztottam egy olyan modulációs amplitúdót (3 mA) és ahhoz tartozó modulálatlan lézer áram értéket (34 mA-t), melyek használatával mindhárom nyomás esetén várhatóan elfogadható detektálási küszöbértékek érhetőek el, ami elősegíti a rendszer alkalmazhatóságát a légkör széles magasságtartományán. A lézer optimális hőmérséklete a kiválasztott áramértékek esetén 17,9 °C. A rendszer ezen lézerbeállítások segítségével elérhető detektálási küszöbe 3,2, 3,4 és 5,7 ppm-nek adódott 1000, 800 és 180 mbar nyomásokra. Ezek az értékek azt mutatják, hogy alacsony nyomásra optimalizált LMP-k használata alacsony nyomásokra jobb érzékenységet biztosít, míg magasabb nyomásokra kis mértékben romlik a rendszer

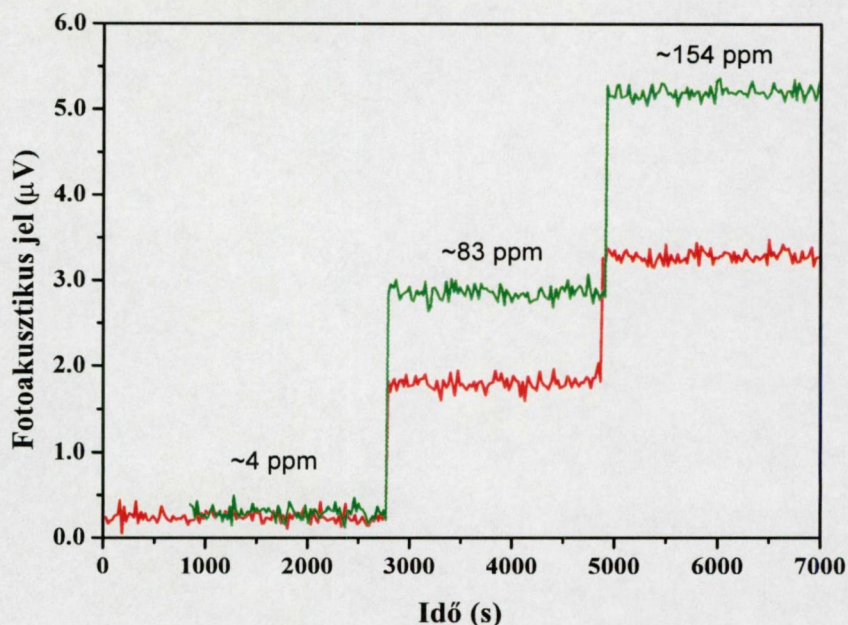
érzékenysége. Mivel magasabb nyomásokon a detektálási küszöb alacsony értéke a légköri mérésekhez nem követelmény, lévén, hogy az ezen nyomásokhoz tartozó magasságokon a vízgőz-koncentráció magas, ezért célszerű a fotoakusztikus rendszert alacsony nyomásra optimalizálni.

Az optimalizálás során a 3.9. ábrán bemutatott mérési pontok menetét befolyásolja az a tény, hogy a vízgőz elnyelési vonalának félértékszélessége a nyomással lineárisan változik, az optimális modulációs amplitúdó pedig a félértékszélesség függvénye. A vízgőz elnyelési vonalát Lorentz-görbével közelítve a keletkező jel amplitúdója (S) a következőképpen adható meg a modulációs amplitúdó függvényében [74]:

$$S = \frac{3^{1/2}}{2r} \cdot \frac{(4 + 3r^2)^{1/2} - 2}{[(4 + 3r^2)^{1/2} - 1]^{1/2}} \quad (3.1)$$

ahol r a modulációs amplitúdó és a félértékszélesség felének aránya. A 3.1. egyenlet szerinti jelet kiszámoltam az alkalmazott diódalézer hangolhatóságára (0,009 nm/mA) és a mért vízgőz abszorpció görbe félértékszélességére (0,013 nm 180 mbar, 0,045 nm 800 mbar és 0,056 nm 1000 mbar esetén), és ábrázoltam a modulációs amplitúdó függvényeként mindhárom nyomás esetére a 3.9. ábrán. Az ábra alapján elmondható, hogy az optimalizáció során kapott mérési pontok az elméleti görbékre jól illeszkednek, vagyis a modell alkalmazható az LMP-k optimalizálására hullámhossz-modulációs fotoakusztikus mérések esetén. A 3.1. egyenletből kiszámítható, hogy az S jelnek az $r = 2$ helyen maximuma van, azaz a különböző nyomásokhoz tartozó optimális modulációs amplitúdó a mért abszorpció görbe adott nyomásra vonatkozó félértékszélességével megegyezik.

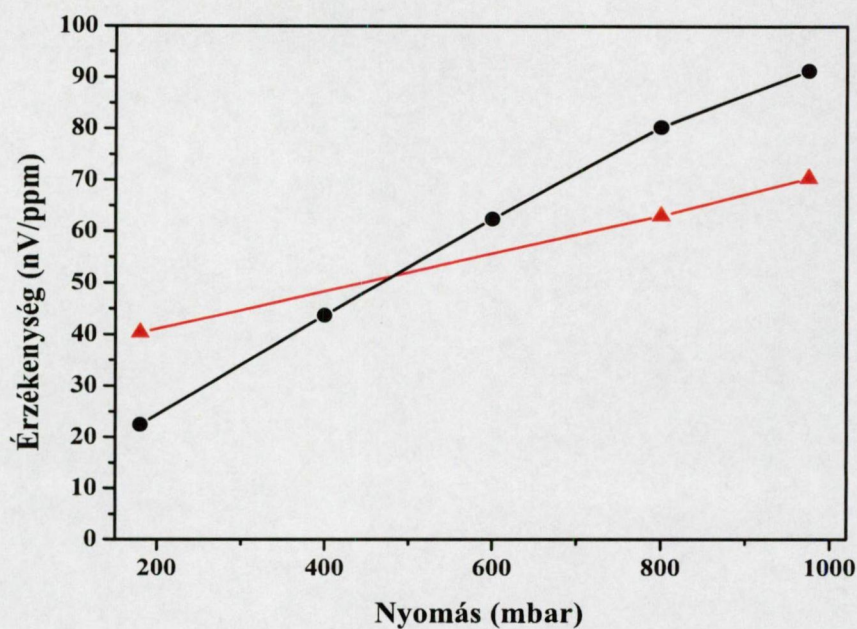
Összehasonlító mérést végeztem az amplitúdó-moduláció és a hullámhossz-moduláció segítségével elérhető érzékenység vizsgálatára. Ehhez a 3.6. ábrán bemutatott kalibráló rendszer segítségével előállítottam egymást követően 4, 83 és 154 ppm vízgőz-koncentrációkat 180 mbar nyomáson, és mértem a keletkező fotoakusztikus jelet amplitúdó-moduláció és az utóbb bemutatott, alacsony nyomásra (180 mbar-ra) optimalizált hullámhossz-moduláció használata esetén. Mint az a 3.10. ábráról látható, a



3.10. ábra. Különböző vízgőz-koncentrációjú minták mérése 180 mbar nyomáson amplitúdó- (piros vonal) és hullámhossz-moduláció (zöld vonal) alkalmazásával.

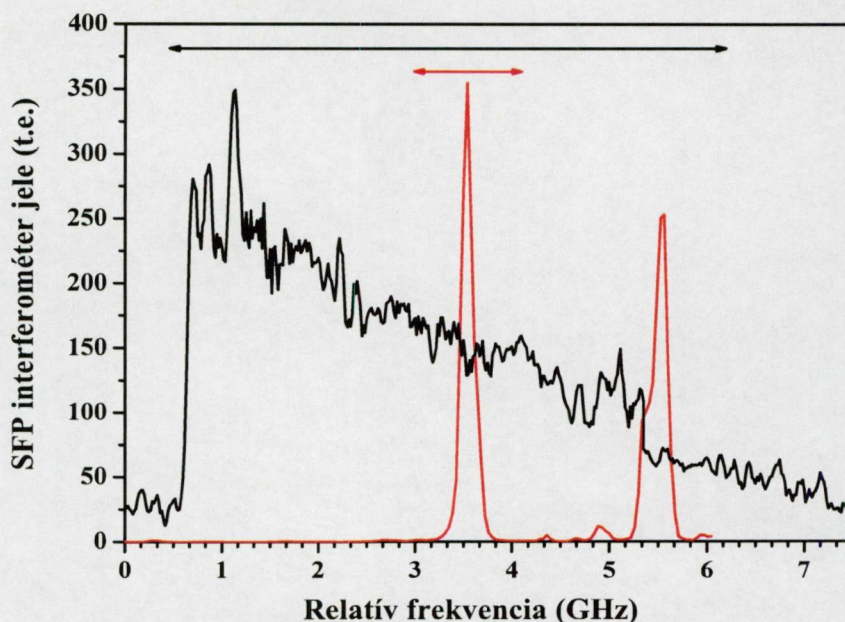
zölddel jelölt, hullámhossz-modulációt alkalmazó rendszer esetén keletkező fotoakusztikus jel nagyobb, mint a pirossal jelölt amplitúdó-moduláció esetén, tehát a rendszer érzékenysége valóban nagyobb az előbbi esetben. Az is leolvasható az ábráról, hogy a rendszer zaja, vagyis a fotoakusztikus jel ingadozása, a két moduláció használata esetén gyakorlatilag azonos – mindkét esetben jellemzően elektronikus eredetű –, tehát a detektálási küszöb is alacsonyabb hullámhossz-moduláció használata esetén. Azonban, ahogy a 3.11. ábrán látható, a rendszer érzékenysége alacsony nyomásra optimalizált hullámhossz-moduláció alkalmazása esetén csak alacsony nyomáson jobb, mint amplitúdó-modulációt használva.

Felvetődik a kérdés, mi okozza azt, hogy a rendszer érzékenysége hullámhossz-moduláció használata esetén nagyobb, mint amplitúdó-moduláció esetén. Erre választ kaphatunk, ha megvizsgáljuk a lézer emissziós spektrumát pásztázó Fabry-Pérot interferométer (TecOptics, szabad spektrális tartomány (FSR) 7,5 GHz, finesse >200) segítségével a



3.11. ábra. A rendszer érzékenysége különböző nyomásokon amplitúdó- (fekete kör) és 180 mbar-ra optimalizált hullámhossz-moduláció (piros háromszög) alkalmazása esetén. (A mérési pontokat összekötő vonalak az ábra könnyebb átláthatóságát szolgálják.)

két modulációs módszer esetén. Az interferométer tükreinek távolságát külső feszültség segítségével lépésről lépésre változtattam, miközben a DAS1614 eszközzel mértem az interferométer fotodiódájának jelét, és lock-in kiértékeléssel származtattam a modulációs frekvenciával megegyező frekvenciájú komponensét. Mint az a 3.12. ábrán látható, az amplitúdó-moduláció kiszélesíti a lézer emissziós spektrumát (fekete vonal), ami nem-modulált esetben 200 MHz alatt van. A kiszélesedés oka, hogy amplitúdó-moduláció esetén a lézer árama a gerjesztés során jelentős mértékben változik. Ez az áram részben disszipálódik a lézer aktív anyagában, aminek hőmérséklete ezáltal jelentősen változik. Ez a hőmérsékletváltozás jelentkezik a lézer sávszélesség növekedésében. Hullámhossz-moduláció esetén az emissziós spektrum nem szélesedik ki (piros vonal), az ábrán látható 2 emissziós vonal a hullámhossz-moduláció két végpontjához tartozó vonal, melyek fáziskülönbsége 90° (az ábrán csak a mért vonalak amplitúdóját ábrázoltam).



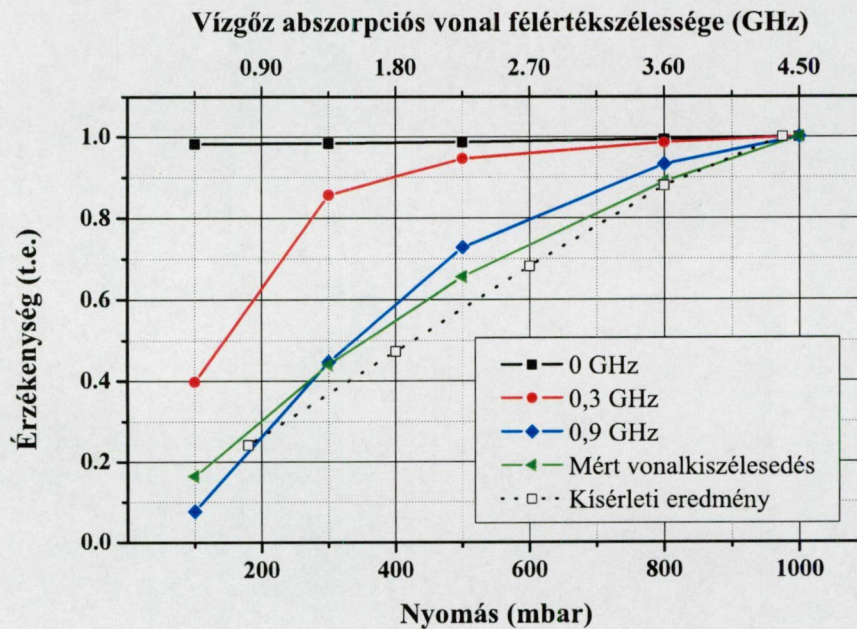
3.12. ábra. A diódalézer pásztázó Fabry-Pérot interferométerrel (SFP) mért emissziós spektruma amplitúdó-moduláció (fekete vonal) és hullámhossz-moduláció (piros vonal) esetén. A fekete és piros nyíl a vízgőz elnyelési vonalának félértékszélessége 1000, illetve 180 mbar nyomáson. Az ábrázolt tartomány a Fabry-Pérot interferométer szabad spektrális tartományának felel meg.

Hasonlítsuk össze a lézer emissziós spektrumának szélességét a különböző modulációk használata esetén a vízgőz abszorpciós vonalának félértékszélességével 1000 (3.12. ábra, fekete nyíl) és 180 mbar-on (piros nyíl)! Az amplitúdó-modulált lézer emissziós spektrumának szélessége atmoszférikus nyomáson még nem összemérhető az abszorpciós vonal szélességével, míg 180 mbar-on már lényegesen nagyobb annál. Emiatt alacsony nyomáson a lézer fényteljesítményének nagy része elvész, azaz nem vesz részt a fotoakusztikus jelkeltésben, mivel bizonyos hullámhosszúságú sugárzása nem nyelődik el. Hullámhossz-moduláció esetén az emisszió szélessége a vízgőz elnyelési vonalon belül marad, így az érzékenység nyomásfüggése ebben az esetben kevésbé lesz számottevő.

Annak ellenőrzésére, hogy a rendszer érzékenysége valóban azért csökken-e, mert a diódalézer sáv szélessége nem elég keskeny alacsony nyomású mérések elvégzéséhez,

számításokat végeztem a HITRAN adatbázis [75] abszorpciós vonalait felhasználva. A számítás során 0 és 0,9 GHz közötti, szimmetrikusan kiszélesedett lézer emissziós sáv szélességeket feltételeztem. Elvégeztem a számítást a 3.12. ábrán látható, mért lézer emissziós spektrum esetére is. Mint látható a számítások eredményét bemutató 3.13. ábrán, a rendszer érzékenysége valóban csökken a sáv szélesség kiszélesedése miatt, ami azzal magyarázható, hogy ekkor mintegy kiintergálódik az abszorpciós görbe.

Még kell jegyeznem, hogy az érzékenység nyomástól való függése nemcsak a lézer kiszélesedett emissziós spektrumának következménye, hanem a mikrofon nyomásfüggése is hozzájárul, mint azt a későbbiekben meg is mutatom. Erre vezethető vissza az, hogy a 3.13. ábrán a kalibrációs egyenesek meredekségéből származtatott érzékenység görbe (szaggatott vonal) és a vonalkiszélesedésből számított görbe nem teljesen esik egybe.



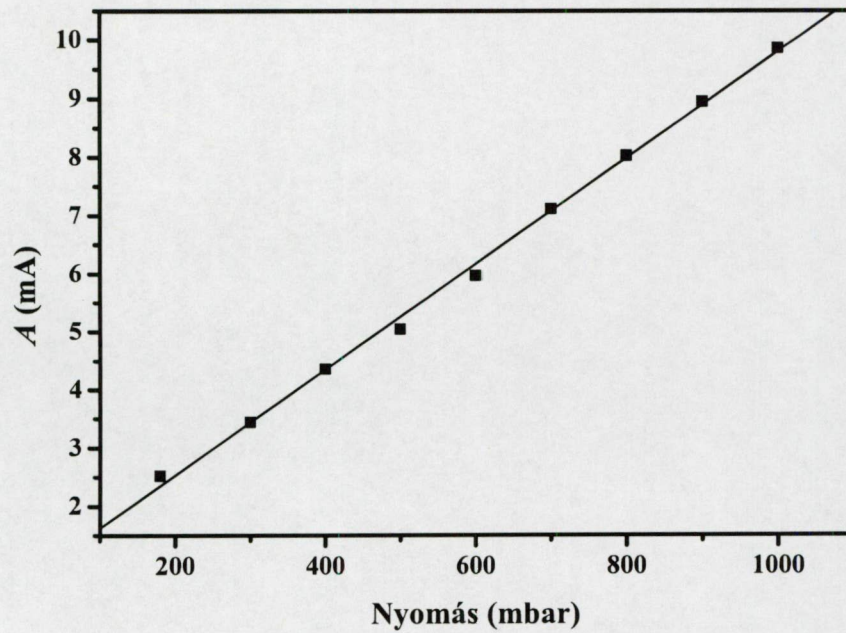
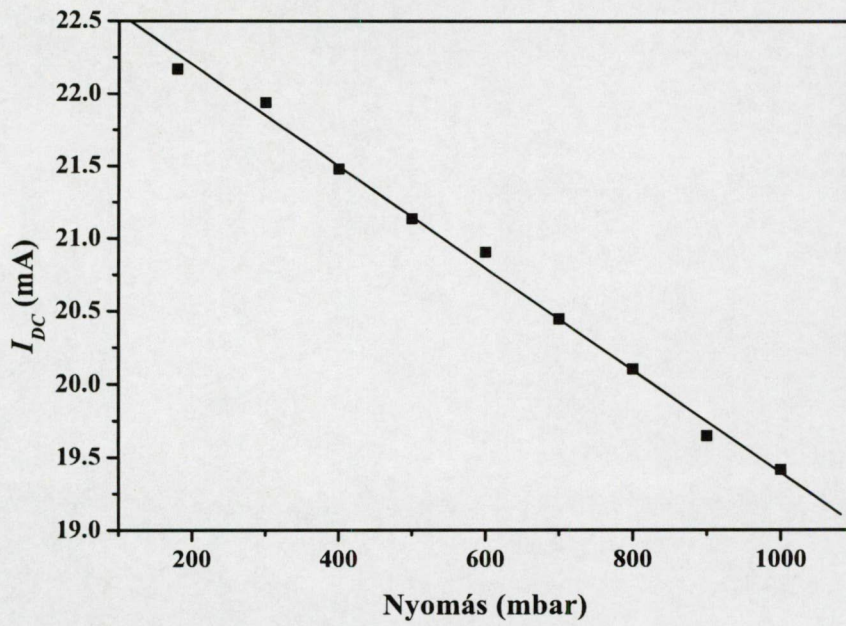
3.13. ábra. A diódlézer sáv szélessége amplitúdómoduláció hatására történő kiszélesedésének hatása az érzékenységre. A modellezés során a lézer feltételezett sáv szélességét 0 és 0,9 GHz között változtattam. Rózsaszínnel a kísérletileg mért lézer spektrum alapján számított eredmény, szaggatott vonallal a kalibrációs görbékéből származtatott érzékenységek láthatók.

3.2.3. Nyomáskövető hullámhossz-moduláció

A fent leírt tapasztalatok azt mutatják, hogy a lézer működési paramétereinek optimális értéke a különböző nyomások esetén más és más. Emiatt felvetődik annak lehetősége, hogy a mérés során az LMP-eket mindig az éppen aktuális nyomáshoz tartozó optimum értékre állítsuk [71]. A lézer hőmérsékletét azonban csak lassan lehet változtatni, ezért ezt a módszert a mérési idő minimalizálása miatt nem célszerű választani, hanem a lézer árama modulált és modulálatlan részének változtatásával próbálok meg célt elérni.

A nyomásfüggő LMP-eket alkalmazó rendszer fényforrása az előzőekben a hullámhossz-modulációs kísérletekben is használt, 1361,68 nm-en működő Thomson-lézer volt. A fotoakusztikus rendszeren átáramló gáz áramlási sebességét 300 cm³/perc értékre állítottam be, a fotoakusztikus jel feldolgozásához lock-in eljárást alkalmaztam.

Az LMP-eket a 180-1000 mbar nyomástartományon (180, 300, 400, ..., 1000 mbar nyomásszinteken) optimalizáltam a lézer hőmérsékletének állandó értéken tartása mellett úgy, hogy konstans vízgőz-koncentrációt tartalmazó levegő áramlott át a fotoakusztikus kamrán. Az optimalizálás során minden nyomáson spektrumokat vettem fel a diódaáram modulálatlan részének változtatásával különböző modulációs amplitúdók esetén. Az így kapott spektrumokból a legnagyobb fotoakusztikus jel keltéséhez használt LMP-eket kiválasztva kaptam meg az optimális értékeket. A diódalézer árama modulálatlan és modulált részeinek optimális értékeinek nyomásfüggése látható a 3.14. ábrán. Mint az ábráról leolvasható, mind a modulálatlan, mind a modulált áramkomponens lineárisan függ a nyomástól, így a nyomás folyamatos mérésével egyszerűen biztosítható az, hogy a lézer működési paraméterei az aktuális nyomáshoz tartozó optimális értéket vegyék fel.



3.14. ábra. A diódalézer áramának modulálatlan (I_{DC}) és modulált része (A) a nyomás függvényében rögzített diódalézer hőmérséklet mellett optimalizálva.

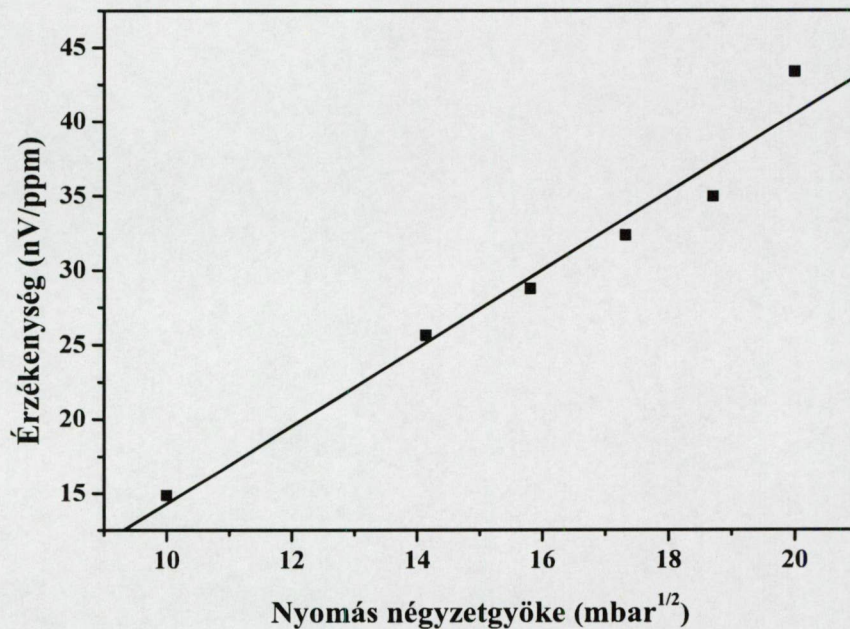
A 3.14. ábrán látható görbékre illesztett egyenesekből a diódalézer áramának modulálatlan és modulált része (I_{DC} , illetve A) az aktuális nyomás ismeretében a következőképpen számítható:

$$I_{DC}(mA) = 22,9mA - 0,0035 \cdot p(mbar) \quad (3.2)$$

$$A(mA) = 0,00909 \cdot p(mbar) + 0,71056 \quad (3.3)$$

Az optimális modulációs áram nyomástól való függése nyilvánvaló módon következik az abszorpciós vonal félértékszélességének nyomástól való lineáris függéséből. Az optimális modulálatlan áram lineáris nyomásfüggése arra vezethető vissza, hogy a moduláció során maximális jel akkor kapható, ha az abszorpciós görbe maximumához tartozó és a lábánál lévő hullámhossz között történik a moduláció. A két modulációs paraméter összege nem állandó, ami valószínűleg az abszorpciós vonal nyomás következtében történő eltolódásának következménye [63].

A nyomásfüggő LMP-eket alkalmazó rendszer kalibrálását a 3.6. ábrán látható rend-



3.15. ábra. Nyomásfüggő LMP-eket alkalmazó rendszer érzékenységének nyomásfüggése

szer segítségével végeztem oly módon, hogy a kalibráló rendszer tükrös harmatpontmérőt is tartalmazó referencia egység részében a nyomást állandó 2 bar értéken tartottam, és a fotoakusztikus rendszerben lévő nyomást változtattam lépcsőzetesen a 80 és 400 mbar közötti tartományon.

A nyomásfüggő LMP-eket alkalmazó fotoakusztikus rendszer érzékenysége lineárisan függ a kamrában lévő nyomás négyzetgyökétől (3.15. ábra). Ez egyértelműen a fotoakusztikus kamrában lévő mikrofon érzékenységének nyomásfüggésével magyarázható, amely szintén a nyomás négyzetgyökével mutat lineáris kapcsolatot, ahogy azt később bemutatok (3.3.3. fejezet). Valóban, mint az ismert, az abszorpciók együttható a vizsgált nyomástartományon a nyomástól független állandó érték, így nem játszik szerepet a fotoakusztikus rendszer érzékenységének nyomásfüggésében.

A rendszer 3.15. ábrán bemutatott érzékenysége elmarad az előző fejezetekben bemutatottaktól, ami a lézer működési paramétereinek beállítására vezethető vissza. Technikai okok miatt az LMP-k optimalizálását az 1000 mbar nyomáshoz tartozó lézerhőmérsékleten végeztem, ami magasabb volt, mint az előzőleg bemutatott hullámhosszmodulációs rendszerben. Emiatt a lézer emittált fényteljesítménye kisebb volt mint előzőleg, ami az érzékenység csökkenését eredményezte (40 nV/ppm helyett 25 nV/ppm 180 mbar nyomáson). Ugyanakkor véleményem szerint érdemes lehet további vizsgálatokat végezni annak eldöntése érdekében, hogy más lézer-hőmérsékleteken optimalizált LMP-k esetén a nyomáskövető hullámhossz-moduláció javít-e a rendszer érzékenységén, hiszen az eljárás biztató eredményeket hozott, és a mérési folyamatot jelentős mértékben nem bonyolítja.

3.2.4. Hullámhossz-moduláció optimalizálása különböző nyomástartományokra

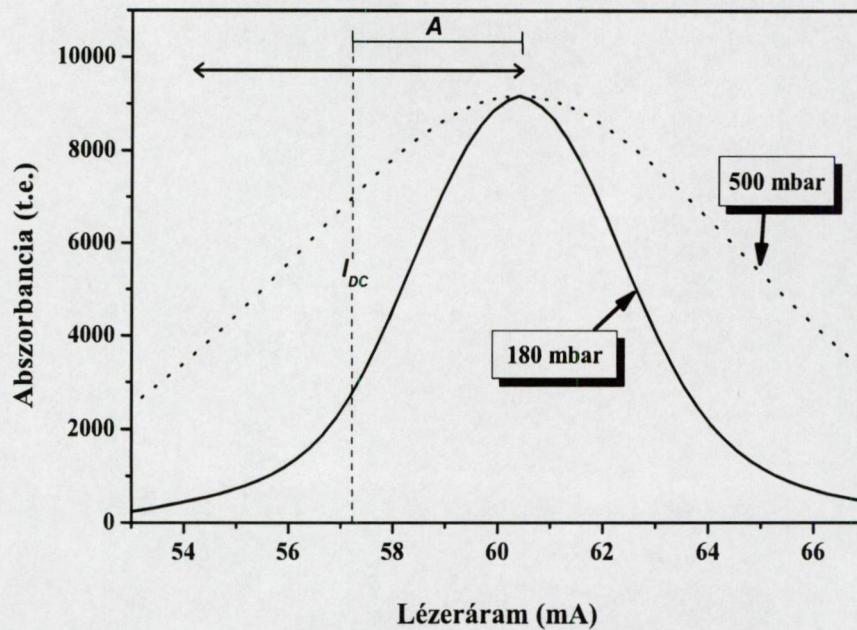
Mint az előző fejezetekben láttuk, a fotoakusztikus rendszer érzékenysége hullámhosszmoduláció alkalmazásával javítható, az elért detektálási küszöb azonban – főként alacsony nyomások esetén – még nem elegendő a tervezett légköri mérésekhez. Mivel a fo-

toakusztikus jel egyenesen arányos a fényforrás teljesítményével, nagyobb teljesítményű lézer használata esetén várhatóan tovább lehetne csökkenteni a detektálási küszöböt. Az utóbbi időben kereskedelmi forgalomban elérhetővé váltak ~ 10 mW fénytjeljesítményű, kedvező árú diódalézerek (pl. NEL Inc.). Azt várhatjuk, hogy egy ilyen nagyobb teljesítményű diódalézer használatával az előzőekben leírt rendszerek érzékenységénél nagyobb érzékenységű rendszer készíthető.

Az előzőekben ismertetett kalibrációkból megmutattam, hogy hullámhossz-moduláció esetén növelhető az érzékenység, ugyanakkor különböző nyomások esetén az érzékenység nagy mértékben függ attól, hogy az LMP-ket milyen nyomás esetén optimalizáltam. Az az elgondolás, hogy az LMP-ket folyamatosan változtatva mindig az aktuális nyomáshoz optimalizált értékre állítsam technikai nehézségekbe ütközött, ezért ahhoz, hogy a rendszer működési tartományát rugalmasan választhassam meg, megvizsgáltam annak a lehetőségét, hogy az LMP-ket két nyomástartományra optimalizáljam, és így felső sztratoszférikus/alsó troposzférikus, vagyis alacsony nyomástartományú mérésekhez 180 mbar-ra optimalizált LMP-ket alkalmazó, míg földfelszín közeli mérésekhez 500 mbar-ra optimalizált rendszer végezne nagy érzékenységű méréseket [72].

Az egyes nyomásokon történő optimalizáláshoz ismét a korábban ismertetett eljárást alkalmaztam [36]. Az NEL (10 mW fénytjeljesítményű, 1371 nm hullámhosszon működő) diódalézer esetén a gyártó által megadott áram határérték 68 mA volt. 180 mbar esetén az optimális modulációs amplitúdó 3,5 mA-nek (ennek megfelelően az áram modulálatlan része 64,5 mA-nek), a diódalézer hőmérséklete $17,9$ °C-nak adódott. Az 500 mbar-os optimalizálás 8,5 mA modulált (59,5 mA modulálatlan) lézeráramhoz és $18,1$ °C lézerhőmérséklethez vezetett. A fotoakusztikus jel feldolgozását lock-in eljárással végeztem.

A 3.16. ábrán ábrázoltam a vízgőz abszorpciós vonalát 180 és 500 mbar nyomáson a HITRAN [75] spektroszkópiai adatbázisból számolt értékek szerint. Látható, hogy a feltüntetett, 180 mbar-ra optimalizált LMP-k (vagyis az áram modulálatlan része, I_{DC} , és a modulációs amplitúdó, A) 500 mbar nyomáson nem optimálisak (ld. az abszorpciós



3.16. ábra. Vízgőz abszorpciós vonala 180 és 500 mbar nyomáson a 180 mbar-ra optimalizált lézer működési paraméterek (az áram modulálatlan része, I_{DC} , és a modulációs amplitúdó (A)) feltüntetésével.

görbét szaggatott vonallal jelölve), hiszen a maximális jel eléréséhez a modulációnak az abszorpciós vonal tetejétől a vonal alsó részéig kell terjednie. Ez mutatja azt, hogy adott alkalmazás esetén a jellemző nyomásra kell optimalizálni a rendszert.

A hullámhossz-modulált NEL lézert tartalmazó fotoakusztikus rendszert a kifagyasztásos kalibrációs eljárás segítségével kalibráltam különböző nyomások (180, 300, 400, 500...1000 mbar) esetén 0,1-től 250 ppm vízgőz-koncentrációig.

Elvégeztem a kalibrációt mind 180 mbar-ra, mind 500 mbar-ra optimalizált LMP-k alkalmazásával, és megállapítottam, hogy az érzékenység a várakozásnak megfelelően 10-15-szörös lett az előző fejezetekben leírt, Thomson-lézert tartalmazó rendszerekéhez képest. A rendszer érzékenységét és detektálási küszöbét különböző nyomásokon a 3.3. táblázatban foglaltam össze. A detektálási küszöb meghatározásakor figyelembe vett háttér-ingadozás értéke a nyomástól lényegében véve függetlennek adódott: 65 nV

180 mbar-os optimalizáció, míg 70 nV 500 mbar-os optimalizáció esetén.

| Nyomás (mbar) | Érzékenység (nV/ppm) | | Det. küszöb (ppm) | | |
|------------------|----------------------|--------|-------------------|--------|-----------|
| | LMP180 | LMP500 | LMP180 | LMP500 | szükséges |
| 180 | 548 ± 2 | 398 | 0,380 | 0,530 | 4 |
| 400 | 595 | 767 | 0,350 | 0,275 | 55 |
| 500 | 734 ± 12 | 928 | 0,285 | 0,225 | 100 |
| 600 | 538 | 945 | 0,390 | 0,225 | 120 |
| 800 | 545 | 1049 | 0,390 | 0,200 | 250 |
| 1000 | 446 | 937 | 0,470 | 0,225 | 500 |

3.3. táblázat. A fotoakusztikus rendszer érzékenysége és becsült detektálási küszöbe különböző nyomásokon 180 (LMP180) és 500 mbar-os (LMP500) optimalizációk esetén. Az utolsó oszlopban feltüntettem a célkitűzésemnek megfelelő, a légköri mérésekhez szükséges detektálási küszöböket is.

3.2.5. Repülőgépre telepíthető fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer érzékenységének vizsgálata

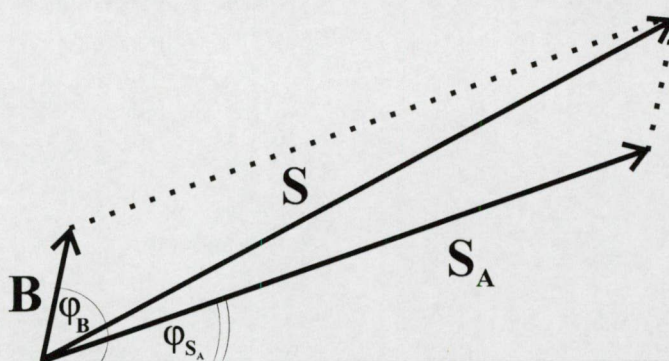
A 3.3. táblázatból látható, hogy a hullámhossz-modulált NEL diódalézer használata esetén a rendszer érzékenysége messze meghaladja az alsó sztratoszférikus, a troposzférikus és a földközeli alsó légrétegekben történő mérések elvégzéséhez szükséges értéket. Az ezen a lézeren alapuló fotoakusztikus rendszerrel végzett kísérletek előzőekben bemutatott eredményei alapján tehát lehetségessé vált egy olyan kompakt fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer megépítése, mely alkalmas repülőgépre történő telepítésre. Ezen rendszer adatfeldolgozó elektronikáját a Videoton Holding Rt. Fejlesztési Osztálya segítségével fejlesztettük ki. Az adatvezérlő elektronikával közös mérőegységbe kerültek a szintén a Videoton Rt. segítségével fejlesztett mikrofonerősítők és a lézervezérlő egység is. A fotoakusztikus jel feldolgozásához FFT eljárást alkalmaztunk. A következőkben bemutatom a repülőgépre telepíthető fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer érzékenységét vizsgáló kísérleteim eredményét.

A 3.6. ábrán látható kalibráló rendszer segítségével elvégeztem a rendszer kalibrá-

cióját 100 és 1000 mbar közötti nyomásokra (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 és 1000 mbar-ra) a 180 mbar-ra optimalizált LMP-kkel vezérelt NEL diódalézert használva. Azt tapasztaltam, hogy a fotoakusztikus jel nemlineáris függvénye a vízgőz-koncentrációnak. Ennek oka az eddig használt kiértékelés szisztematikus hibája, ugyanis a mért mikrofonjel vektormennyiségként fogható fel [76], melynek eddig csak az amplitúdóját tekintettem. Ez a vektor a gerjesztett fotoakusztikus jel (S_A) és a háttérjel (B) vektori összege, ahol a vektorok fázisa a jelek modulációhoz képesti időkéésését mutatja (3.17. ábra). A mért mikrofonjel amplitúdója csak nagy fotoakusztikus jel esetén tekinthető azonosnak a keletkező fotoakusztikus jel amplitúdójával, kis jelek, azaz kis koncentrációk esetén a háttérjel nem hanyagolható el, hanem fázishelyesen ki kell vonni a mikrofonjelből. Ha ezt a kivonást nem végezzük el, akkor a mért mikrofonjel vízgőz-koncentrációtól való függése a lineáristól különböző lesz. A probléma kezelésére Miklós és munkatársai azt javasolták [76], hogy a kalibrációs görbére egyenes helyett a vektormennyiségnek megfelelő függvényt illesszünk a következő összefüggés felhasználásával:

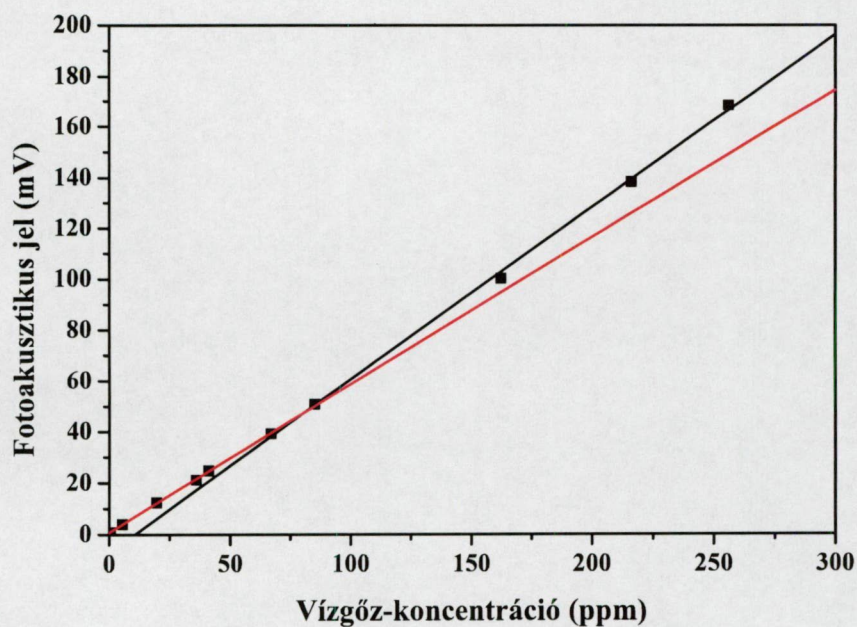
$$S = ((a \cdot c)^2 + b \cdot c + d^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

ahol S (V) a mért fotoakusztikus jel, c (ppm) a mért gáz koncentrációja, b hordozza magában a háttér és a jel fázisának különbségét, míg d a háttérjelet és a zajt.



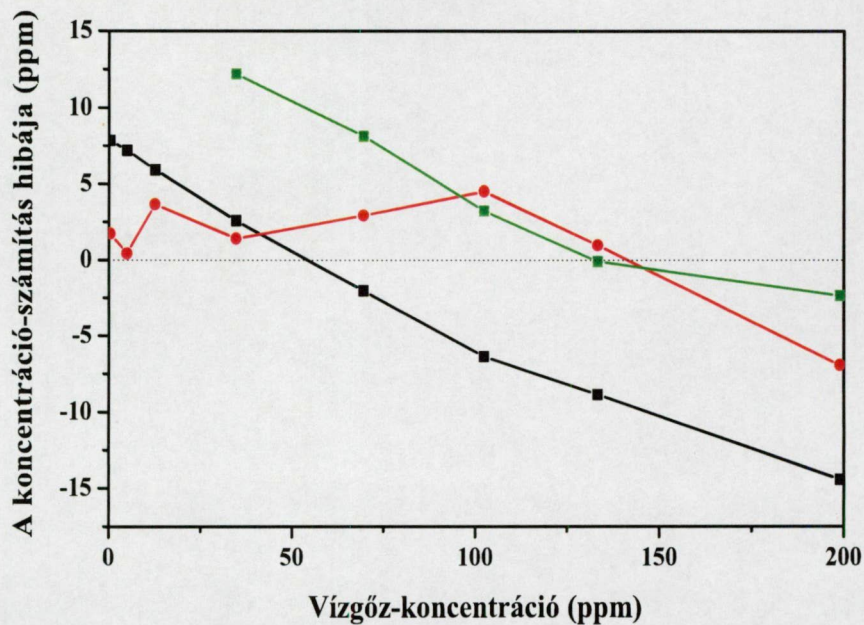
3.17. ábra. A mikrofon által mért jel (S) az elnyelés által keltett akusztikus jel (S_A) és a háttérjel (B) vektori összege. Az akusztikus jel, illetve a háttér fázisa (φ_B , ill. φ_{S_A}) a modulációhoz képesti időkéésést jelzi.

A repülőgépre telepített rendszerben azonban a fotoakusztikus jel feldolgozásához a vektorillesztésnél egyszerűbb módszert alkalmaztam: alacsony (<100 ppm) és magas (>100 ppm) koncentrációk esetén különböző kalibrációs egyeneseket számítottam, ahogy az a 3.18. ábrán látható, ahol a piros színnel rajzolt egyenes mutatja az alacsony koncentrációjú pontokra, míg a fekete a magas koncentrációjú pontokra illesztett egyeneseket. A fotoakusztikus jel vízgőz-koncentrációvá alakítása során a jel nagyságából becsülhető a koncentráció, így az is, hogy melyik egyenest kell használni a kiértékeléskor.



3.18. ábra. Két egyenes illesztése a kalibráció során felvett pontokra. A piros színnel jelölt kalibrációs egyenes alacsony, míg a fekete magas koncentrációk esetén adja meg a fotoakusztikus jel koncentráció-függését.

A különböző illesztési módszerekkel számított vízgőz-koncentrációk hibájának vizsgálata érdekében összevettem a kalibráció során mért fotoakusztikus jelekből az egyes módszerekkel visszszámolt koncentráció-értékeket a tükrös harmatpontmérő által mért értékekkel. Ezen számítás eredményét mutatom be a 3.19. ábrán, ahol látható, hogy a fekete vonallal jelölt, egy egyenest alkalmazó eljárás segítségével (tehát amikor a fo-

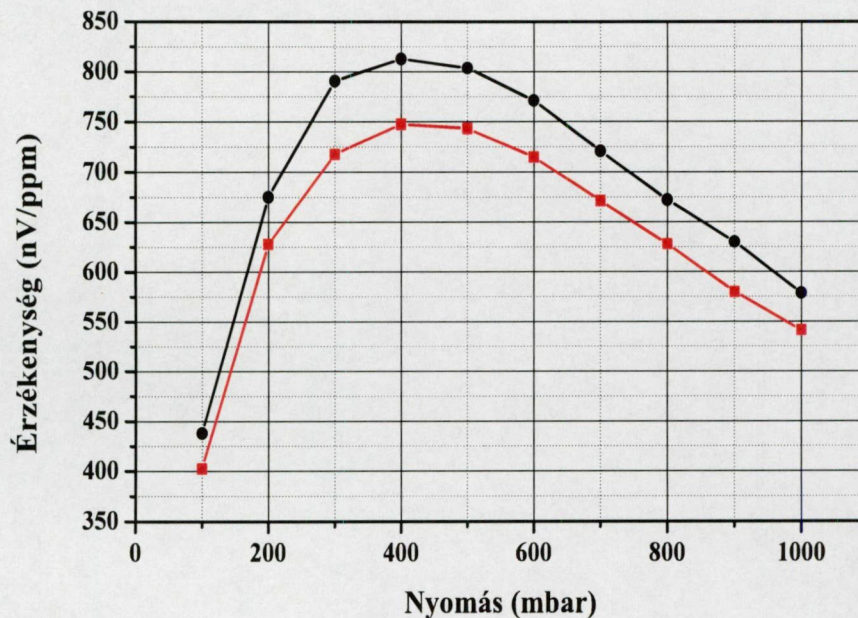


3.19. ábra. Vízgőz-koncentráció meghatározás hibája különböző számolási módszerek esetén: egy egyenes illesztéssel (fekete), két egyenes illesztéssel (piros) és vektorillesztéssel (zöld)

toakusztikus jel koncentráció-függését a teljes koncentráció-tartományra egy egyenessel jellemezzük) számított vízgőz-koncentráció hibája a valódi koncentrációhoz képest valóban számottevően nagyobb, mint az általam bevezetett, két egyenest használó számítás (piros vonal) esetén. Ez a hiba különösen jelentős az alacsony koncentrációk esetében, ahol éppen a legpontosabban kellene meghatározni a vízgőz koncentrációját. Az ábrán zöld színnel jelöltem a vektorillesztés segítségével számított vízgőz-koncentráció hibáját. Alacsony koncentrációk esetén a 3.4. formulában lévő gyökvonás a mérési zaj miatt értelmezhetetlenné vált, így azokra a koncentrációkra a számítás nem alkalmazható. Látható, hogy magas koncentrációk esetén a vektorillesztés hasonlóan, némely esetben kissé nagyobb pontossággal adja vissza a valódi koncentrációt, mint a két egyeneses illesztés, de ez a különbség nem számottevő. Ugyanakkor ezen a koncentrációtartományon (100-200 ppm) a mérés relatív hibája mindkét számítási módszer esetén a célul kitűzött

5% alatt van. Ezek alapján elmondható, hogy az általam bevezetett két egyenest alkalmazó illesztés az eddig használt egy egyeneses illesztésnél és a vektorillesztésnél is egyszerűbben alkalmazható a fotoakusztikus mérések során, a rendszer mérési pontossága pedig javítható használatával épp a kritikus 1-100 ppm koncentrációtartományon.

A fentiekben bemutatott kalibrációk alapján meghatározható a repülőgépre telepített fotoakusztikus rendszer érzékenysége, mely különböző lesz alacsony és magas koncentrációk esetén, ahogy az a 3.20. ábrán látható. Az ábráról leolvasható továbbá, hogy a fotoakusztikus mérőrendszer érzékenysége 500 mbar nyomáson a legnagyobb, nem pedig 180 mbar-on, ahogy az optimalizációból várni lehetett, ami a mikrofonérzékenység nyomásfüggésének a következménye. Az ábrán feltüntettem a rendszer érzékenységét alacsony és magas koncentrációkon (fekete, illetve piros színnel jelölve), melyeket a két egyeneses illesztés során kapott egyenesek meredekségéből határoztam meg.



3.20. ábra. A repülőgépre telepített fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer érzékenysége különböző nyomásokon és koncentrációtartományokon: az alacsony koncentrációkhoz tartozó érzékenységek pirossal, a magas koncentrációkhoz tartozó érzékenységek fekete színnel jelölve.

3.2.6. A fotoakusztikus rendszer érzékenységeinek növelését célzó kísérletek eredményeinek összefoglalása

Az előző fejezetekben bemutatott, különböző modulációs eljárások és diódalézerek alkalmazásával épített fotoakusztikus vízgőzmérő berendezések érzékenységeit különböző nyomások esetén foglaltam össze a 3.4. táblázatban.

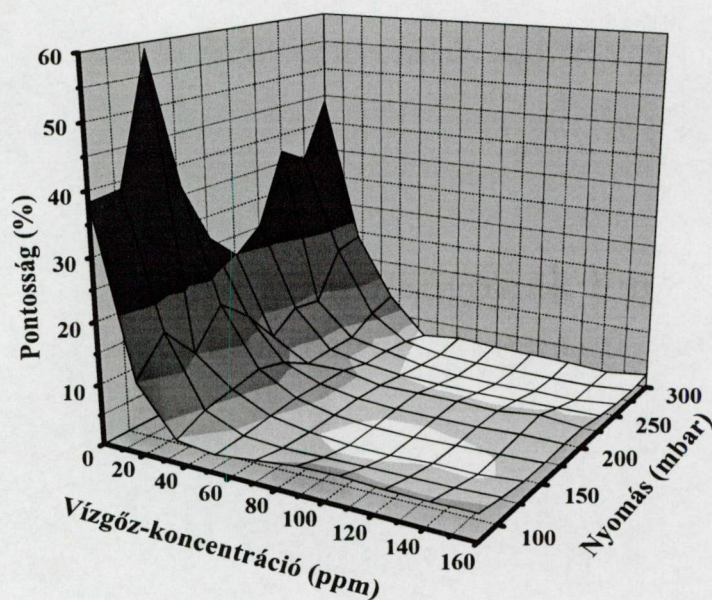
A előző fejezetekben láthattuk, hogy a fotoakusztikus rendszer érzékenységét sikerült annyira megnövelni, hogy a berendezés alkalmas lehet légköri kutatások során vízgőz koncentrációjának mérésére. Meg kell azonban még vizsgálni azt, hogy a – gyorsan vagy lassan – változó környezeti körülmények, mint például a nyomás, a hőmérséklet, vagy a mérendő gáz összetétele, mennyiben befolyásolja a rendszer működését. Ezeket az esetleges befolyásoló hatásokat a méréskiértékelés során ki kell küszöbölni, vagy hatásukat figyelembe kell venni a mérőberendezés pontosságának fenntartása érdekében. Ezen hatások vizsgálatát, és a kidolgozott megoldási javaslatokat mutatom be a következő fejezetben.

| Nyomás (mbar) | Érzékenység (nV/ppm) | | | | | |
|------------------|----------------------|--------|-------|---------|-------|-------|
| | Thomson | | | | NEL | |
| | AM | HM1000 | HM180 | HMNyopt | HM180 | HM500 |
| 975/1000 | 91 | 92 | 70 | 38 | 541 | 937 |
| 900 | – | – | – | – | 580 | – |
| 800 | 80 | 88 | 63 | 54 | 628 | 1049 |
| 700 | – | – | – | – | 671 | – |
| 600 | 62 | – | – | – | 714 | 945 |
| 500 | – | – | – | – | 743 | 928 |
| 400 | 44 | – | – | 44 | 747 | 767 |
| 300 | – | – | – | 32 | 718 | – |
| 180/200 | 22 | 29 | 40 | 25 | 628 | 398 |
| 100/110 | – | – | – | 15 | 402 | – |

3.4. táblázat. Az egyes rendszerek érzékenységei nV/ppm egységben. AM: amplitúdó-moduláció; HM180/HM500/HM1000: 180, 500, illetve 1000 mbar-ra optimalizált hullámhossz-moduláció; HMNyopt: nyomás-optimalizált hullámhossz-moduláció.

3.3. A rendszer mérési pontosságának fenntartása változó környezeti körülmények esetén

A mérőberendezések fontos jellemzője a mért koncentráció pontossága. A 3.21. ábrán különböző nyomások és koncentrációk esetén ábrázoltam a 2 mW fénytjeljesítményű, Thomson gyártmányú lézer fényforrású, nyomásoptimalizált modulációt alkalmazó fotoakusztikus rendszer mérési pontosságát [69, 70]. A pontosságot a kalibrációs görbék alapján határoztam meg úgy, hogy minden kalibráció során összehasonlítottam a kalibrációs egyenlet segítségével számított és a tükrös harmatpontmérővel mért vízgőz-koncentrációkat. Az ábráról látható, hogy a rendszer mérési pontossága gyakorlatilag független a nyomástól, csak a koncentrációval változik. Felhívom a figyelmet arra, hogy a pontosság, mely alacsony koncentrációk esetén megközelítőleg 30%, azaz a mért vízgőz-koncentrációval összemérhető, abszolút értelemben néhány ppm. A nagyobb tel-



3.21. ábra. A nyomásfüggő LMP-eket alkalmazó fotoakusztikus rendszerrel mért vízgőz-koncentráció pontossága különböző nyomások és koncentrációk esetén.

jesítményű lézer használatának és az optimalizált modulációs eljárásnak köszönhetően a repülőgépre telepített rendszer esetén az abszolút pontosság ennél jobb, néhány ppm koncentráció esetén 1 ppm alatti. Figyelembe véve a légköri mérések során mérni kívánt koncentrációkat, ez a pontosság megfelelő.

Észre kell azonban vennünk azt, hogy az érzékenység, azaz az előző fejezetben bemutatott kalibrációs görbék meredeksége, és ezen keresztül az az összefüggés, melynek segítségével a fotoakusztikus jelből a vízgőz-koncentrációt származtatjuk, függ a rendszerben uralkodó nyomástól. A légköri kutatások során a nyomás folyamatosan változhat, így ezt a nyomásfüggést a vízgőz-koncentráció számításakor figyelembe kell venni. Ezt csak úgy valósíthatjuk meg, ha folyamatosan mérjük a gáz nyomását a fotoakusztikus kamrában, majd ezen mért nyomásértéket valamilyen módon figyelembe vesszük a vízgőz koncentrációjának számításakor. Ez a mérőeszköz egyszerűségét nem rontja, és a mért fotoakusztikus jelből a koncentráció meghatározása teljesen automatikussá tehető.

3.3.1. A fotoakusztikus jel nyomásfüggésének figyelembe vétele

A fotoakusztikus jel nyomásfüggésének figyelembe vételét először az amplitúdó-modulált Thomson diódalézert alkalmazó rendszer esetében vizsgáltam meg [67]. A 3.2. táblázatban látható kalibrációs egyenesek egyenleteiből egy zárt formulát adtam, mely összefüggést teremt a fotoakusztikus jel, a nyomás és a vízgőz-koncentráció között:

$$c = \left(\frac{7413}{p} + 3,58 \right) \cdot S - 11,025 \quad (3.5)$$

ahol c (ppm) a vízgőz koncentrációja, p (mbar) a rendszerben lévő nyomás, S (μV) pedig a mért fotoakusztikus jel. Ezen összefüggés segítségével, ha ismert a mérendő gáz nyomása, a fotoakusztikus jel mérésével a vízgőz-koncentráció egyszerűen meghatározható.

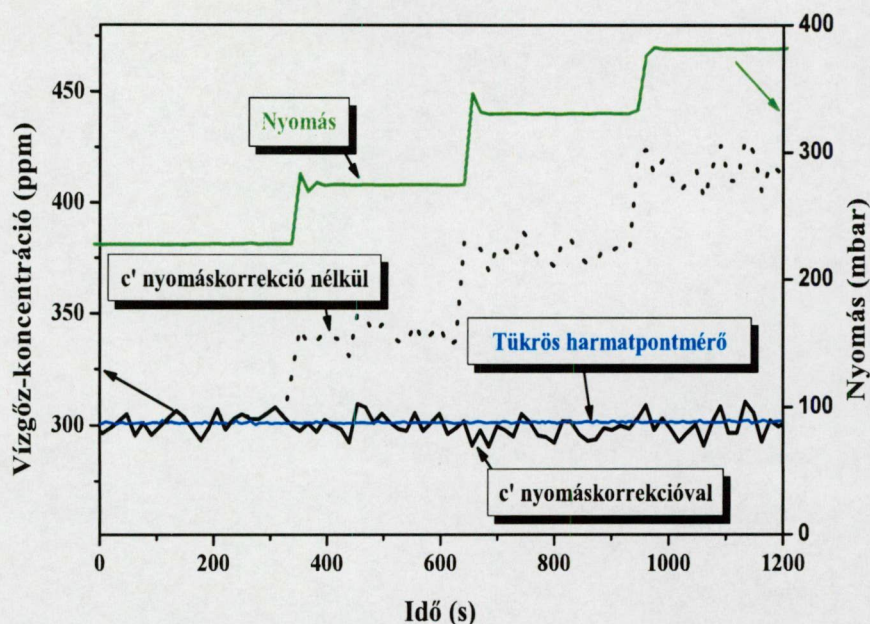
Az előzőhöz hasonló, egyszerű formulát a 10 mW teljesítményű NEL lézerrel működő berendezés esetében nem adhatunk meg, mivel ahogy az a 3.20. ábrán látható, a különböző nyomásokhoz tartozó kalibrációs egyenesek meredekségei a nyomásnak nem

egyszerű függvényei. A vízgőz-koncentráció számítása azonban ebben az esetben is kezelhető egy, az előzőhöz hasonló formula segítségével [72]:

$$c = \frac{S - k_1}{k_2(p)} \quad (3.6)$$

ahol c a vízgőz koncentrációja ppm-ben, S a mért fotoakusztikus jel nV-ban és p a rendszerben uralkodó nyomás mbar-ban; k_1 az egyes nyomásokon számított kalibrációs egyenesek tengelymetszeteinek értéke nV-ban, $k_2(p)$ pedig a kalibrációs görbék meredekségeinek értéke nV/ppm egységben. A k_1 tag értéke nyomásfüggetlen, de a 180 és 500 mbar nyomásra optimalizált LMP-ket alkalmazó rendszerek esetében különböző: 900(\pm 65) nV és 1400(\pm 70) nV. A $k_2(p)$ tag értéke nyomásfüggő, mely nyomásfüggés figyelembevételére általam javasolt eljárás a következő. Azokon a nyomásokon, ahol a kalibrációt elvégeztem, a 3.3. táblázatban felsorolt, illetőleg a 3.20. ábráról leolvasható meredekségek (k_2 paraméterek) kerülnek felhasználásra a vízgőz-koncentráció számításakor. A köztes nyomásokon a két, a táblázatban felsorolt szomszédos nyomáshoz tartozó meredekségek segítségével, interpoláció útján kapjuk a megfelelő k_2 paramétereket.

A nyomás fenti módon történő figyelembe vételének pontosság-növelő hatását ellenőriztem a következő kísérlet elvégzésével [69]. A 3.6 kalibráló rendszer segítségével előállítottam 300 ppm vízgőzt tartalmazó mintagázt, és a vízgőz-koncentrációt állandó értéken tartottam. Mértem a mintagáz vízgőz-tartalmát a fotoakusztikus rendszerrel és a tükrös harmatpontmérővel is, miközben a fotoakusztikus kamrában lépésenként változtattam a gáz nyomását 230 mbar-tól 380 mbar-ig. A 3.22. ábrán fekete vonallal ábrázoltam a fotoakusztikus jelből a 3.6. egyenlet segítségével számított vízgőz-koncentrációt k_2 nyomásfüggésének figyelembe vételével, illetve pontozott vonallal a nyomásfüggés figyelembe vétele nélkül. Látható az ábrán, hogy a fentiekben ismertetett eljárás a kalibrációs görbe meredekségének számítására helyesen működik, és szükséges is k_2 értékének adott nyomásra történő kiszámítása a vízgőz-koncentráció meghatározása folyamán, hiszen enélkül a számított vízgőz-koncentráció a tényleges értéktől jelentősen eltér. A rendszer vízgőz-mérésének pontossága – a nyomás értékétől függetlenül – 1%-nak adódott.



3.22. ábra. A nyomáskorrekció hatása változó nyomáson történő mérés közben. A fotoakusztikus rendszerrel mért vízgőz-koncentráció nyomáskorrekcióval (fekete vonal) jól egyezik a referenciaként használt tükrös harmatpont-mérő által mutatott értékkel (kék vonal), miközben a nyomás 230 mbar-ról 380 mbar-ra nőtt (zöld vonal). Ha a nyomáskorrekciót nem alkalmaznánk a számítás során, a fotoakusztikus rendszer a valóditól eltérő adatokat szolgáltatna (pontozott vonal).

3.3.2. A fotoakusztikus jel hőmérsékletfüggésének figyelembe vétele

A gáz hőmérsékletének a fotoakusztikus jelre gyakorolt hatását eddig nem vizsgáltuk, holott a légek mérés során a mintagáz hőmérséklete jelentősen változhat. Ahogy a mérendő gáz keresztüláramlik a fotoakusztikus kamrán, a gáz és a kamra között teljes hőcserélődés történik, tehát a gáz hőmérséklete egyenlőnek tekinthető a kamra hőmérsékletével [54], így elegendő ismerni a kamra hőmérsékletét ahhoz, hogy a gáz hőmérsékletét ismerjük.

A keletkezett fotoakusztikus jel hőmérséklettől való függését okozhatja például a mikrofonérzékenység, vagy az adszorpciós-deszorpciós jelenségek hőmérsékletfüggése.

Talán a legfontosabb hatás azonban az, hogy a mérendő gáz hőmérsékletének változása a fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvenciájának megváltozását okozza. Mivel méréseim során a lézer modulációs frekvenciáját a kamra egy referencia-hőmérsékleten (25 °C-on) mért rezonancia-görbéjének maximumához illesztettem, a fotoakusztikus jel csökken, ha a hőmérséklet különbözik ettől a referencia értéktől. A rendszer érzékenysége nem csökken jelentősen addig, amíg a rezonancia-frekvencia változása a rezonancia-görbe félértékszélességén belül marad. Ebben az esetben a fotoakusztikus jel hőmérsékletfüggése korrekcióként figyelembe vehető a vízgőz-koncentráció számításakor. A hangsebesség hőmérséklet-függését figyelembe véve ($v_t = v_{25^\circ\text{C}} \cdot \sqrt{(1 + t/25^\circ\text{C})}$, ahol t a hőmérséklet °C-ban) kiszámítható, hogy az általam használt fotoakusztikus kamra esetén ± 25 °C hőmérsékletváltozás okoz akkora rezonancia-frekvencia változást, amekkorára a rezonancia-görbe félértékszélességének fele (200 Hz). Ennek alapján a hőmérsékletkorrekció használatának hőmérséklet-korlátai 0 °C és 50 °C.

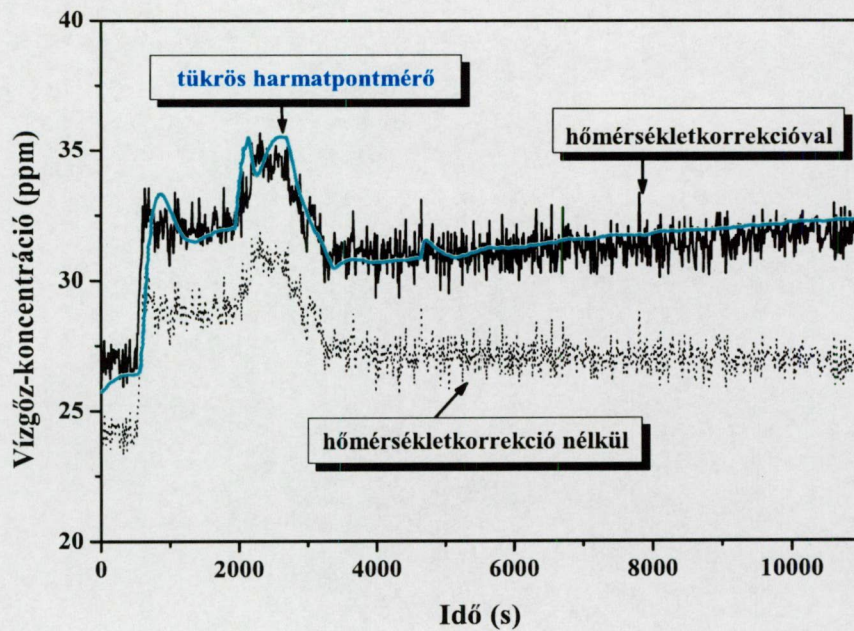
A vízgőz-koncentráció számítása során alkalmazott hőmérséklet korrekciós együtthatókat úgy határoztam meg, hogy a 3.6. kalibráló rendszer segítségével konstans vízgőz-koncentrációt tartalmazó mintagáz állítottam elő, és mértem a fotoakusztikus jelet, miközben a mintagáz hőmérséklete 29 °C-tól 34 °C-ig változott [72]. Azt találtam, hogy a fotoakusztikus jel hőmérséklettől való függése figyelembe vehető a következő összefüggés segítségével:

$$c = c' \cdot (1 + (T - 25^\circ\text{C}) \cdot k_T) \quad (3.7)$$

ahol c' (ppm) a korrigálatlan, c (ppm) pedig a korrigált vízgőz-koncentráció, T (°C) a mintagáz (azaz a fotoakusztikus cella) hőmérséklete, és k_T (°C⁻¹) a hőmérséklet korrekciós tényező. Méréseimből a k_T korrekciós tényező 0,01445($\pm 0,00012$)°C⁻¹-nek adódott [72]. A k_T értéke azt jelzi, hogy a mintagáz hőmérsékletének 1 °C-os megváltozása 1,5%-os hibát okozna, ha figyelmen kívül hagynánk a hőmérséklet-korrekciót.

Ezután kísérletileg ellenőriztem, hogy a hőmérséklet korrekció milyen hatással van a fotoakusztikus rendszer vízgőz-mérésének pontosságára. A kísérlet során a gáz nyomása

1000 mbar volt, hőmérséklete pedig 25 °C-tól 35 °C-ig változott. (A vízgőz koncentrációja a mérés során változott, ami a hőmérsékletkorrekció hatását még szemléletesebbé teszi.) A 3.23. ábráról leolvasható, hogy a tükrös harmatpontmérő által mutatott (kék vonal) és a fotoakusztikus rendszer által hőmérséklet korrekció nélkül számított (szürke vonal) vízgőz-koncentrációban jelentkező 3-5 ppm különbség a hőmérséklet korrekció alkalmazásával (fekete vonal) eltűnik, vagyis a fotoakusztikus mérések pontossága valóban növelhető a hőmérséklet-korrekció alkalmazásával.



3.23. ábra. A hőmérsékletkorrekció hatása változó mintagáz-hőmérséklet esetén. Hőmérsékletkorrekció hatására a fotoakusztikus rendszer által mért koncentráció (fekete vonal) jól egyezik a tükrös harmatpontmérő által mutatott értékkel (kék vonal), míg a korrekció nélkül eltér a valótól (szaggatott vonal).

3.3.3. Eljárás a fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvencia változásának követésére

Abban az esetben, ha a mérendő gáz vagy a fotoakusztikus kamra hőmérséklete olyan mértékben megváltozik, hogy az előzőekben ismertetett korrekciós faktorok használata már nem lehetséges, azaz a kamra rezonancia-frekvenciája jelentősen változik, szükséges a lézer modulációs frekvenciáját a rezonancia-frekvenciához illeszteni. A rezonancia-frekvencia megváltozása ugyanakkor általános probléma a fotoakusztikus mérések során: a gáz vagy a kamra hőmérsékletének változása mellett például a mérendő gáz összetételének megváltozása is okozhatja (gondoljunk csak például az ipari gázok mérésére).

A rendszer megfelelő jel/zaj viszonyának biztosítása érdekében elengedhetetlen a lézer modulációs frekvenciáját a kamra rezonancia-frekvenciáján – vagy legalábbis annak közelében – tartani. A probléma kezelésére számos megoldást dolgoztak ki. A rezonancia-frekvencia folyamatos követése lehetséges rezonancia-követő elektronika segítségével [56], de ez bonyolulttá teszi a mérőberendezést. Egy másik megoldás lehet a kamrák rezonancia-görbéjének folyamatos mérése, majd a görbe alapján a rezonancia-frekvencia meghatározása. Erre a legelterjedtebb módszer a frekvencia léptetésével történő mérés [52]. Az eljárás során a lézer vagy a kamrába épített hangszóró gerjesztési frekvenciáját a kívánt tartományban mérési pontonként változtatva mérik a keletkező fotoakusztikus jelet, és így veszik fel a fotoakusztikus kamra rezonancia-görbéjét. A rezonancia-görbe felvétele ezzel a módszerrel azonban hosszú időt (néhány percet) vesz igénybe, ami alkalmatlanná teszi az eljárást gyorsan változó (például légköri) körülmények közötti fotoakusztikus mérésekhez.

A következőkben bemutatom az általam bevezetett eljárást a rezonancia-frekvencia változás fotoakusztikus jelre gyakorolt hatásának kiküszöbölésére [77]. Az általam bevezetett „chirp” módszer a mérést nem bonyolítja, és a mérési időt sem növeli meg. A módszer lényege, hogy alkalmasan választott gerjesztés alkalmazásával elérhető, hogy a fotoakusztikus rendszer válaszából a rezonancia-görbe, és ezen keresztül a rezonancia-

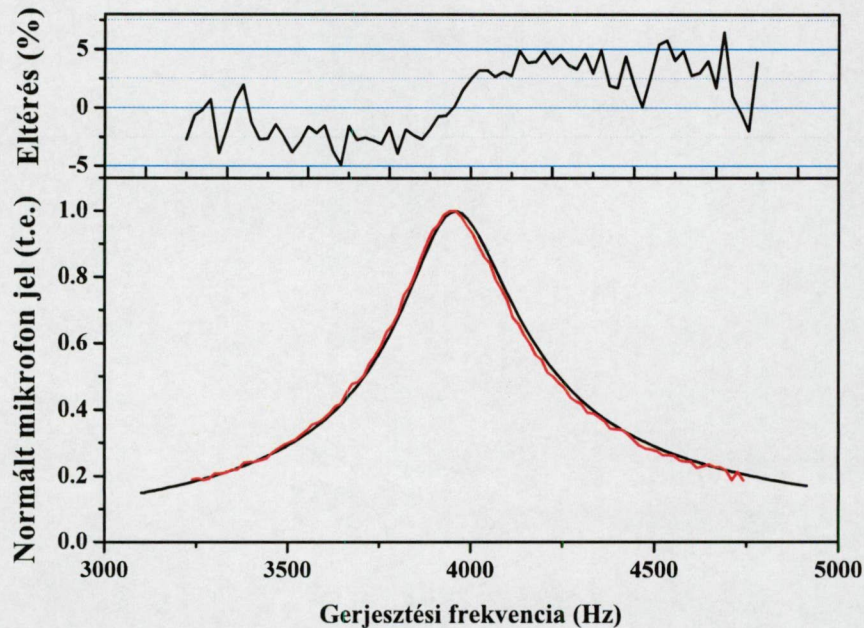
frekvencia meghatározható. Ehhez olyan gerjesztő függvényt használtam, amelyben a frekvencia a kamra rezonancia-frekvenciájának környezetében söpör végig. Mérve a rendszer ezen gerjesztésre adott válaszát, a rezonancia-görbe egy adott tartománya gyorsan, megbízhatóan kimérhető. Kihasználva a DAS1614 elektronika által a lézer gerjesztési függvényének alakjához és a mért adat feldolgozásához nyújtott rugalmasságot, a következő gerjesztő függvényel moduláltam a lézer áramát (I):

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(2\pi(f_0 + \Delta f \cdot t) \cdot t) \quad (3.8)$$

ahol f_0 (Hz) a moduláció kezdőfrekvenciája, Δf (Hz) pedig a moduláció frekvenciájának időbeli változásáért felelős tag. Ezt a gerjesztést alkalmazva a fotoakusztikus kamra válasza (ha történik abszorpció, és keletkezik fotoakusztikus jel) a kamra rezonanciagörbéjének és egy szinusz függvénynek a konvolúciója. Abban az esetben, ha az abszorpció nem elegendő, a 3.8 képlettel definiált gerjesztést a kamra mérőrezonátorába épített harmadik mikrofonra (ld. a 3.2. ábrán) mint hangszóróra adva mérhető ki a fotoakusztikus kamra rezonancia-görbéje. A mért jelen gyors Fourier-transzformációt (FFT-t) alkalmazva és a kapott spektrumot a gerjesztés Fourier-transzformáltjával normálva a gerjesztési frekvencia-tartományon, a fotoakusztikus kamra rezonancia-görbét kapjuk.

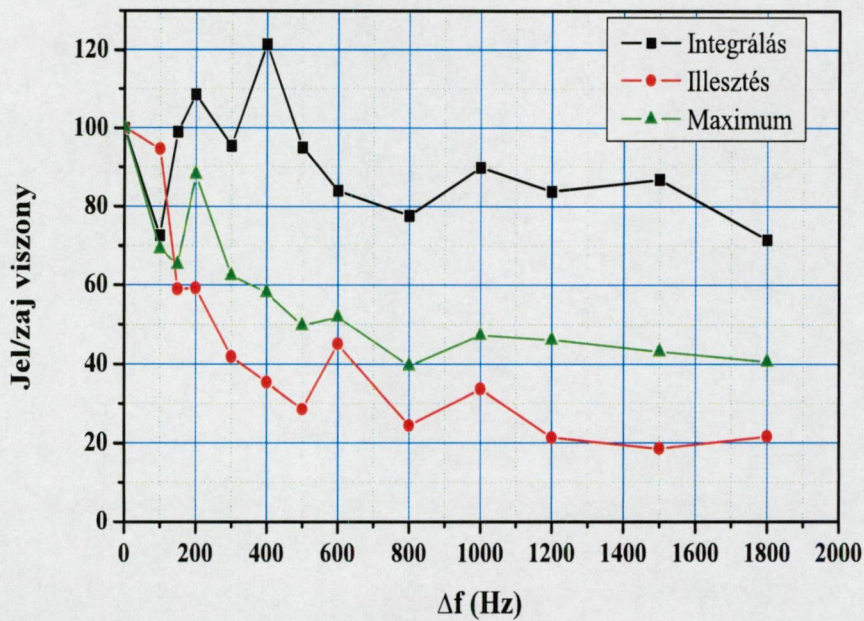
A chirp módszer működésének bizonyítására felvettem a fotoakusztikus kamra rezonancia-görbét a rezonátorba épített harmadik mikrofonra adott gerjesztés segítségével a most bemutatott chirp eljárás, és az eddig alkalmazott lépésenkénti rezonancia-kereső módszerrel is. A két eljárás alkalmazásával mért rezonancia-görbék láthatók a 3.24. ábrán, ahol fekete színnel ábrázoltam a hagyományos, lépésenkénti, míg pirossal a chirp eljárással mért görbét. Mint az ábráról látható a két módszerrel mért görbék jó egyezést mutatnak, tehát a chirp módszer valóban alkalmazható a fotoakusztikus kamra rezonanciagörbéjének felvételére.

A fotoakusztikus rendszer chirp gerjesztésre adott válaszából a koncentrációval arányos mennyiség származtatására több lehetőség adódik: tekinthetjük a gerjesztés spektrumával normált válasz maximumát, a válaszra illesztett Lorentz-görbe (amivel a kamra rezonan-



3.24. ábra. A fotoakusztikus kamra rezonancia-görbéje lépésenkénti rezonancia-kereséssel (fekete vonal) és chirp eljárás alkalmazásával (piros vonal). Az ábra felső részén a két görbe egymástól való relatív eltérése látható.

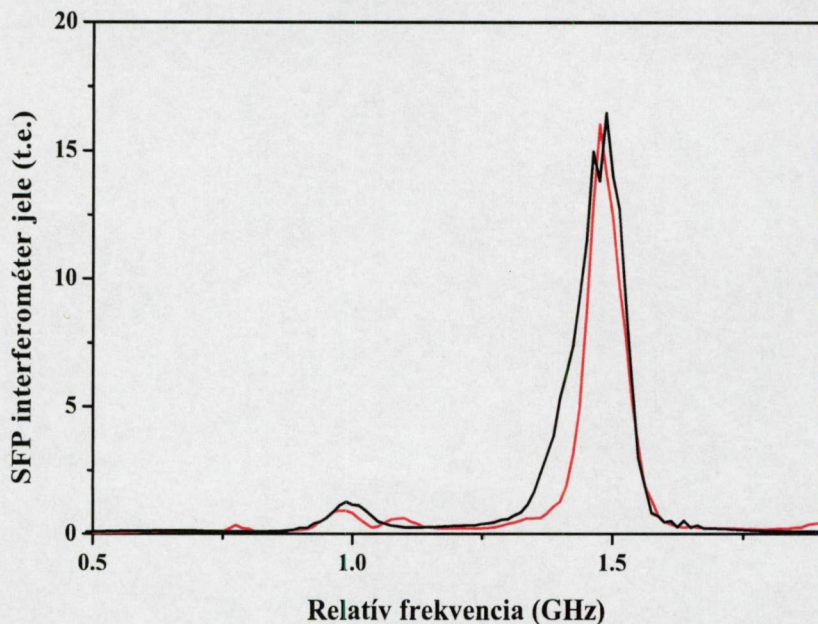
cia-görbéje közelíthető) maximumát, vagy a válasz integrálját a gerjesztési frekvencia-tartományon. Annak eldöntésére, hogy melyik kiértékelési módszer használható a legelőnyösebben, a következő kísérletet végeztem. A hangszóróként használt harmadik mikrofonra a kamra rezonancia-frekvenciájával egyező frekvenciájú (egyfrekvenciás) gerjesztést adtam, melynek amplitúdóját úgy állítottam be, hogy a mérés jel/zaj viszonya 100 legyen. Ezután a rendszer különböző frekvencia-tartományú chirp gerjesztésekre adott válaszából a fenti kiértékelési eljárások használatával meghatároztam a jel/zaj viszonyt. A 3.25. ábrán az egyes kiértékelési eljárások segítségével származtatott jel/zaj viszonyokat ábrázoltam a gerjesztési frekvencia-tartomány függvényeként. Megállapítottam, hogy az integrálási eljárás vezet a legjobb jel/zaj viszonyhoz. Az integrálási eljárás igen egyszerűen kivitelezhető az FFT alkalmazása esetén a kiértékelt diszkrét spektrum megfelelő pontjainak összeadásával.



3.25. ábra. A fotoakusztikus rendszer jel/zaj viszonya különböző frekvencia-szélességű chirp gerjesztés használata esetén különböző kiértékelési eljárásokat használva.

A chirp módszer előnye, hogy a hangszórónak vagy a lézer áramának megfelelő modulálásával a rezonancia-görbe 28 Hz pontossággal ~ 4 másodperc alatt kimérhető, míg a lépésenkénti felvételre ugyanekkora frekvencia-felbontás esetén ~ 250 másodperc szükséges. Ez az időtartam csökkenés alkalmassá teszi a chirp módszert a gyors változások követéséhez használt fotoakusztikus mérőberendezések esetén is.

Fontos kérdés annak tisztázása, hogy a chirp moduláció hatására a diódalézer emissziós spektruma módosul-e, hiszen fotoakusztikus gázmérésekhez csak abban az esetben alkalmazható a módszer, ha a lézerspektrumot nem változtatja meg. A diódalézer spektrumát pásztázó Fabry-Pérot interferométer segítségével megvizsgáltam 3960 Hz frekvenciájú négyszög, illetve ugyanolyan amplitúdójú 3210 Hz és 4710 Hz közötti chirp moduláció alkalmazása esetén is. A 3.26. ábrán piros színnel jelöltem az egyfrekvenciás modulációt, fekete színnel a chirp moduláció esetén mért emissziós spektrumot. Az ábráról látható, hogy chirp moduláció alkalmazásakor a lézer spektruma kis mértékben



3.26. ábra. A lézer emissziós spektruma egyfrekvenciás (piros) és chirp moduláció (fekete) esetén.

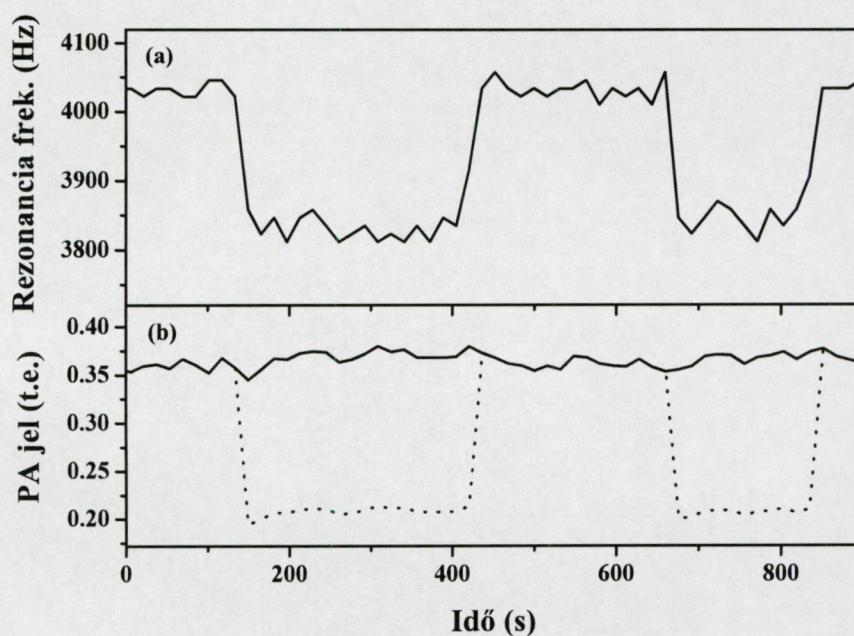
szélesebb, mint egyfrekvenciás moduláció esetén. Ez a kiszélesedés valószínűleg annak a következménye, hogy a lézer hullámhossza különböző modulációs frekvenciák esetén kis mértékben eltérő. A spektrum kiszélesedése azonban nem jelentős mértékű, így azt mondhatjuk, hogy *a chirp eljárás használata nem rontja a diódalézer alkalmazhatóságát fotoakusztikus mérésekhez.*

A chirp modulációs eljárás alkalmazhatóságának bizonyítására tesztméréseket végeztem, melyek során a fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvenciája változott a mérendő gáz összetételének vagy hőmérsékletének változása miatt. Ezen tesztmérések eredményeit mutatom be a következőkben.

A chirp eljárás fotoakusztikus mérések közbeni rezonancia-frekvencia változás követésére való alkalmazhatóságának vizsgálatát állandó vízgőztartalmú nitrogén-szén-dioxid gázkeverékben történő méréssel végeztem. Nitrogén gázhoz 17% szén-dioxidot keverve az alkalmazott fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvenciája 4050 Hz-ről 3850 Hz-

re csökkent. A chirp eljárás segítségével (3960 Hz központi frekvenciájú, 1500 Hz szélességű gerjesztést alkalmazva) a keletkezett fotoakusztikus jel mérése mellett a pillanatnyi rezonancia-frekvenciát is mértem. A 3.27. ábra (a) részén a mért pillanatnyi rezonancia-frekvencia, az ábra (b) részén pedig a gázkeverékben lévő vízgőz által keltett fotoakusztikus jel látható. A konstans vízgőz rögzített frekvenciás mérés esetén a rezonancia-frekvencia változása miatt nem állandó fotoakusztikus jelet keltett volna a mérés során (a 3.27. ábra (b) részén pontozott vonallal jelölve), azonban a chirp eljárás alkalmazásával a jel állandó, azaz a rezonancia-frekvencia változás hatását sikerült kiküszöbölni.

A chirp módszer segítségével megmértem a fotoakusztikus kamra rezonancia-frekven-

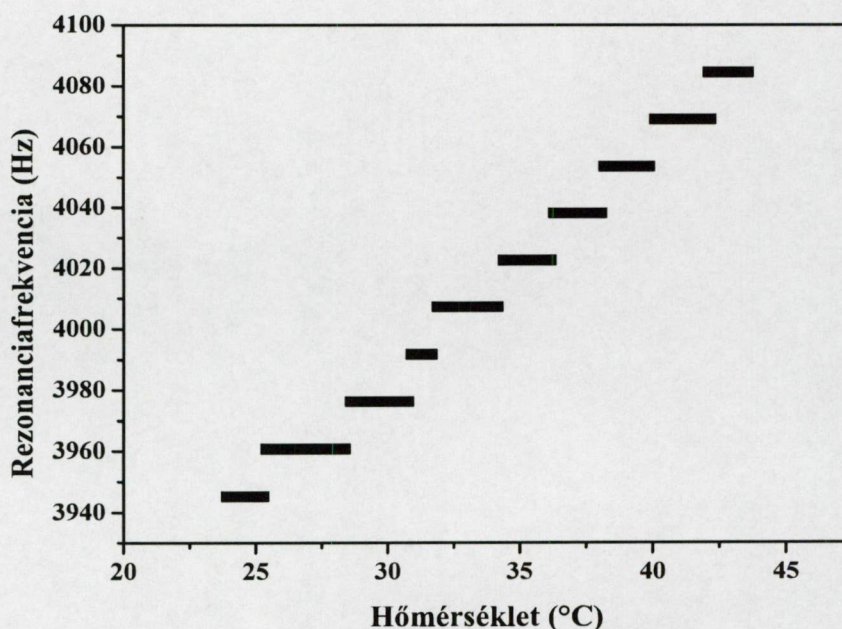


3.27. ábra. Vízgőz mérése változó összetételű nitrogén-szén-dioxid gázkeverékben. Nitrogénhez szén-dioxidot keverve a kamra rezonancia-frekvenciája változik, amit a chirp eljárás segítségével gyorsan mérni tudunk (b). A lézert az aktuális rezonancia-frekvencián modulálva a keletkező fotoakusztikus jel (PA jel) állandó (a). Pontozott vonallal jelöltem a keletkező fotoakusztikus jelet abban esetben, ha a lézer modulációs frekvenciáját nem illesztettem az aktuális rezonancia-frekvenciához.

ciáját különböző hőmérsékletek esetén. A fotoakusztikus kamrára szerelt Peltier-elem segítségével 26-tól 60 °C-ig lassan fűtöttem a kamrát, és közben a chirp módszer alkalmazásával folyamatosan meghatároztam a kamra rezonancia-frekvenciáját, melynek eredménye a 3.28. ábrán látható. A mérés frekvenciafelbontása 16 Hz volt, aminek eredményeként a rezonancia-frekvencia hőmérsékletfüggése lépcsős jelleget mutat. A frekvenciafelbontás növelésével a görbe pontosítható lenne, de ez a mérési idő növekedését vonná maga után. Az alkalmazott felbontás így is elegendőnek bizonyult ahhoz, hogy a 3.24. ábrán mutatott rezonancia-görbe felhasználásával a rezonancia-frekvencia hőmérsékletfüggéséből megadjam a hőmérsékletből adódó korrekciót, mely kis rezonancia-frekvencia változás esetén alkalmazható a fotoakusztikus jel kiértékelése során:

$$S = S' \cdot (1 + (T - 25^{\circ}\text{C}) \cdot 0,01445), \quad (3.9)$$

ahol S' , illetve S a korrigálatlan és korrigált fotoakusztikus jel, T pedig a kamra (így



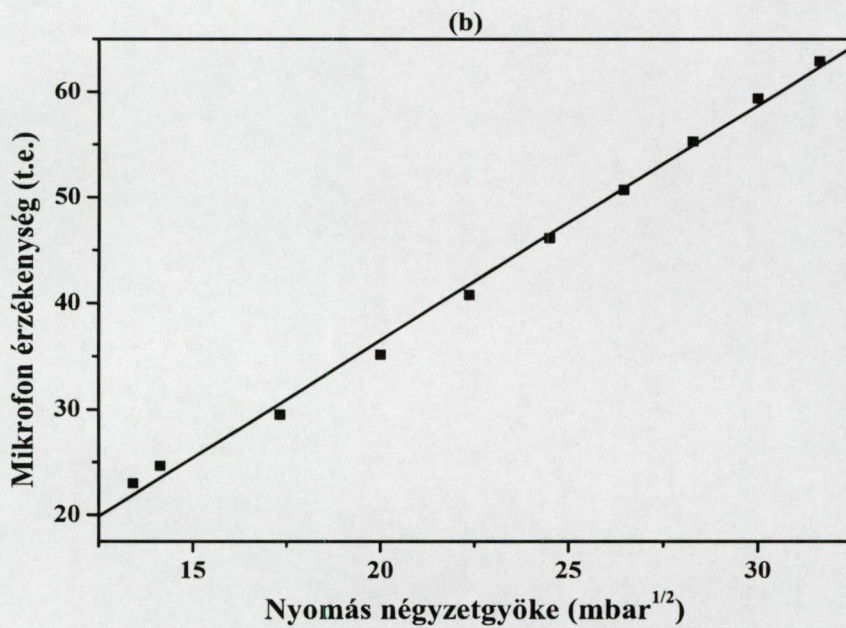
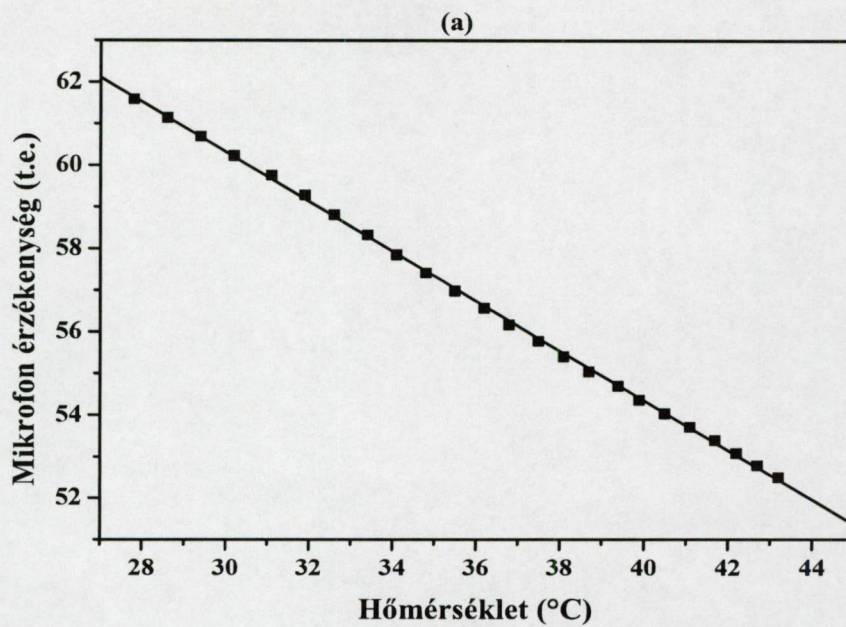
3.28. ábra. A fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvenciájának hőmérséklet-függése. A mérés frekvencia-felbontása 16 Hz, ami a görbe lépcsős voltát eredményezi.

egyúttal a gáz) hőmérséklete °C-ban. Az összefüggésben szereplő konstansok értéke megegyezik a korábbi mérések során kapott, 3.7. összefüggésben szereplő konstansok értékeivel, ami ismételten alátámasztja a chirp módszer alkalmazhatóságát a rezonancia-frekvencia meghatározására. Ez az eredmény azt is mutatja, hogy a 3.7. összefüggés által leírt hőmérséklet-korrekció elsősorban a rezonancia-frekvencia hőmérséklettől való függéséből adódó hiba kiküszöbölését szolgálja, ahogy azt feltételeztem is.

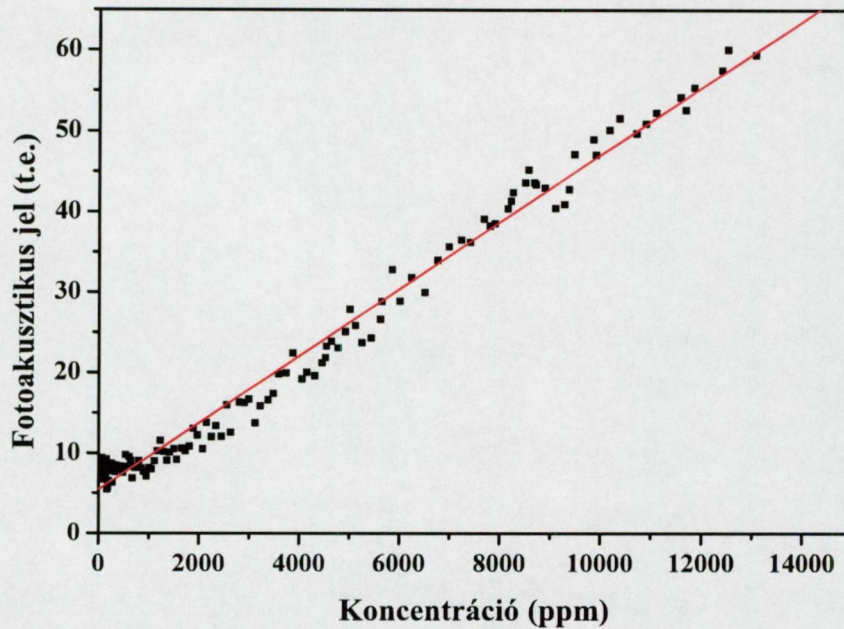
A chirp eljárás lehetőséget ad arra, hogy egyszerűen kimérhessem a használt mikrofonok nyomás-, illetve hőmérsékletfüggését. A rezonátorba épített harmadik mikrofonra adott gerjesztés hatására fellépő mérőmikrofon-jelet mértem, miközben a fotoakusztikus kamrában lévő nyomást, illetve hőmérsékletet változtattam. Feltételezve, hogy a mikrofon viselkedésének nyomástól, illetve hőmérséklettől való függése invariáns arra nézve, hogy a mikrofont érzékelőként vagy hangszóróként használjuk, a mikrofonok érzékenységet a mért mikrofonjel négyzetgyökeként tekinthetjük. (A rezonátor jósága a vizsgált nyomás-, illetve hőmérséklettartományon nem változik jelentősen, így azt a számításban nem vettem figyelembe.) A fentiek alapján meghatározott érzékenységet ábrázoltam a hőmérséklet függvényeként a 3.29a. ábrán, melyről leolvasható, hogy a mért tartományon a mikrofon érzékenysége a hőmérséklettől lineárisan függ. Az érzékenység azonban a nyomás négyzetgyökével mutat lineáris kapcsolatot, ahogy az a 3.29b. ábrán látható.

A fotoakusztikus rendszert természetesen kalibrálni kell a chirp gerjesztés használatához is. Ennek példaként a 3.30. ábrán bemutatom a fotoakusztikus rendszer kalibrációs görbét 200 Hz szélességű chirp gerjesztés használata esetén. Mint látható, az integrálként definiált fotoakusztikus jel lineárisan függ a vízgőz koncentrációjától, bár kis koncentrációk esetén a görbe eltér a lineáristól. Ez annak következménye, hogy chirp gerjesztés használata esetén a rendszer jel/zaj viszonya nem megfelelő alacsony koncentrációk méréséhez.

A fent bemutatott chirp eljárás alkalmas a fotoakusztikus kamra rezonancia-frekven-



3.29. ábra. A fotoakusztikus kamrába épített mikrofon érzékenységének hőmérséklet- és nyomásfüggése.



3.30. ábra. A fotoakusztikus rendszer kalibrálása 200 Hz szélességű chirp gerjesztés használata esetén.

cia változásának kiküszöbölésére, de alacsony jelszintek esetén a rendszer jel/zaj viszonya rosszabb lesz, mint egyfrekvenciás gerjesztés használatakor. A chirp eljárás abban az esetben alkalmazható megfelelően, ha mérés közben biztosított a rendszer jel/zaj viszonyának magas értéke (legalább 100-as jel/zaj viszony). Ez teljesül például akkor, ha olyan mintagázban történik a mérés, ami állandó fotoakusztikus háttérjelet kelt. Ekkor ugyanis a mérés során felvett spektrum teljes hullámhossz-tartományán történik fényelnyelés, azaz a fotoakusztikus kamra rezonancia-görbéje minden gerjesztés alkalmával kiértékelésre kerül. Jó példa erre a földgáz vízgőz-tartalmának méréséhez készült berendezés, ahol a chirp módszer előnyösen alkalmazható, hiszen az [50]-ben bemutatott rendszer által felvett földgáz-spektrum minden pontján történik fényelnyelés. A chirp eljárás alkalmazása szükséges is a földgáz vízgőz-tartalmának méréséhez, ugyanis a gázfeldolgozás során folyamatosan változtatják az egyes kutakból fejtett gázok mennyiségét, ezáltal folyamatosan változik a mérendő gáz összetétele. Ez azt eredményezi,

hogy a fotoakusztikus kamrában a hangsebesség folyamatosan változik, tehát a kamra rezonancia-frekvenciája nem állandó.

Fentiekből következik az is, hogy légköri mérések esetén, bár a rezonancia-frekvencia a mintagáz hőmérsékletének változása miatt folyamatosan változhat, a chirp eljárás nem alkalmazható, rontaná ugyanis a rendszer jel/zaj viszonyát.

3.3.4. Eljárás a diódalézer hullámhosszának stabilizálására fotoakusztikus mérésekhez

A lézer működési paramétereit, így a mérési hullámhosszat is, mind amplitúdó-moduláció, mind hullámhossz-moduláció alkalmazása esetén nagy pontossággal illeszteni kell a mért abszorpciós vonalhoz a minél nagyobb fotoakusztikus jel elérése érdekében. Vizsgáljuk meg, hogy a légköri mérések során kritikus, alacsony nyomástartományon mennyire befolyásolja a mérési pontosságot a lézer hullámhosszának ingadozása! Amplitúdó-moduláció alkalmazásakor a hullámhossz instabilitása nem rontja a mérés pontosságát, hiszen a lézer emissziós sáv szélessége még alacsony nyomások esetén is nagyobb, mint az elnyelési vonal félérték szélessége, ahogy a 3.12. ábráról látható. Hullámhossz-moduláció alkalmazása esetén azonban a diódalézer által kibocsátott fény sáv szélessége sokkal keskenyebb, mint a molekuláris abszorpciós görbe félérték szélessége, így a lézer áramának vagy hőmérsékletének még kicsiny megváltozása is elhangolja a lézer hullámhosszát az elnyelési görbe maximumáról, ezáltal rontja a mérés pontosságát. A célul kitűzött 5% mérési pontosság biztosításához 180 mbar nyomás esetén a lézer hullámhosszát 0,0016 nm pontossággal kell az optimális értéken tartani. A kísérletekben alkalmazott NEL diódalézer hangolhatósága, amit a pásztázó Fabry-Pérot interferométer segítségével állapítottam meg, 0,0048 nm/mA, illetve 0,08 nm/°C, azaz a lézer áramát 0,3 mA, hőmérsékletét 0,02 °C pontosan kellene az optimális értéken tartani. Az általam használt, kereskedelmi forgalomban kapható diódalézer-vezérlő (SDL Inc.) által biztosított áram-, illetve hőmérséklet-stabilitás 1 mA, illetve 0,1 °C, ami a kitűzött 5% mérési pontosság biztosítására nem elegendő.

Fentiekén túl, a lézer által kibocsátott fény hullámhossza például az öregedési effektus, vagy a külső hőmérséklet változása miatt is változhat. A diódalézer fenti tulajdonságai kiemelik egy aktív hullámhossz-stabilizáló eljárás bevezetésének szükségességét, aminek segítségével a fotoakusztikus mérés során a lézer hullámhosszát az optimális értéken lehet tartani még jelentős környezeti változások esetén is. Egy ilyen hullámhossz-stabilizáló eljárásnak a mérési idő rövidebbé tétele érdekében természetesen gyorsnak és megbízhatónak kell lennie.

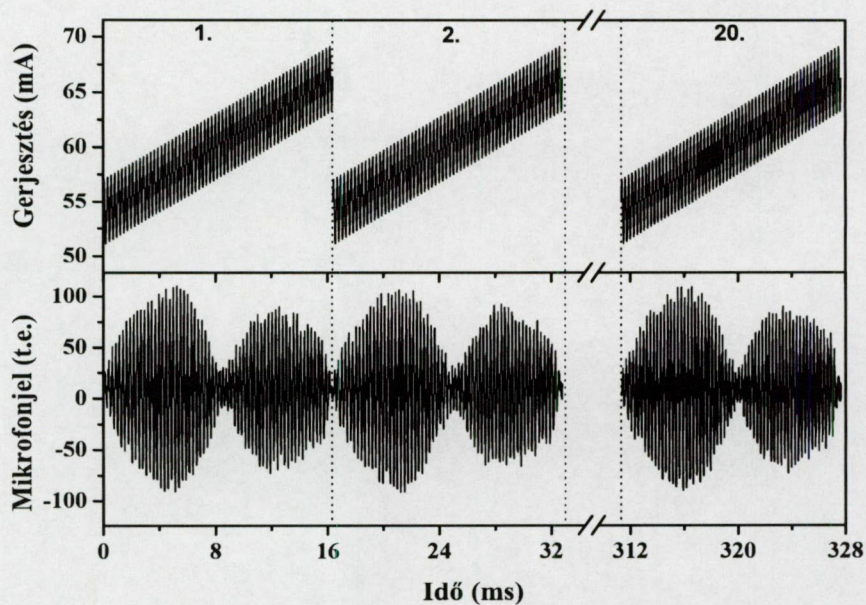
Egy lehetséges eljárás a lézer hullámhosszának kívánt értéken tartására spektrum folyamatos felvétele a mérés során: fotoakusztikus jelkeltés segítségével a diódalézer áramának vagy hőmérsékletének változtatásával pontról pontra felvesszük az abszorpció gőrbét, majd kiválasztjuk a maximális értékhez tartozó hullámhosszat (diódalézer áramot vagy hőmérsékletet), és azon a hullámhosszon végezzük a mérést. A spektrumfelvétel történhet a mérőkamrában, vagy ha a fotoakusztikus jel kicsi, a referenciakamrában, mely a mérendő gázt nagy koncentrációban tartalmazza. Ez az eljárás azonban nagymértékben növeli a fotoakusztikus mérés idejét, így alkalmazása nem célravezető.

Fentiek figyelembevételével kifejlesztettem egy olyan eljárást a diódalézer hullámhosszának stabilizálására, mely a mérés idejét jelentősen nem növeli meg, a mérési eljárást nem teszi bonyolulttá. Az általam bevezetett eljárás során a fotoakusztikus rendszer működése közben a diódalézer hullámhosszát egy referenciapont segítségével rögzítem, amelyet a mérés közben folyamatosan határozok meg a referenciakamrában felvett derivált abszorpció spektrum segítségével a következőképpen. A lézer hőmérsékletét az optimális értéken tartva (használva vagy a 180 vagy a 500 mbar nyomásra optimalizált értéket), a lézer hullámhosszával végigpásztázom a vízgőz abszorpció vonalát a lézer modulált áramának a következő összefüggés szerinti változtatásával:

$$I(t) = I_0 + I_1 \cdot t + A \cdot \sin(2\pi \cdot f \cdot t) \quad (3.10)$$

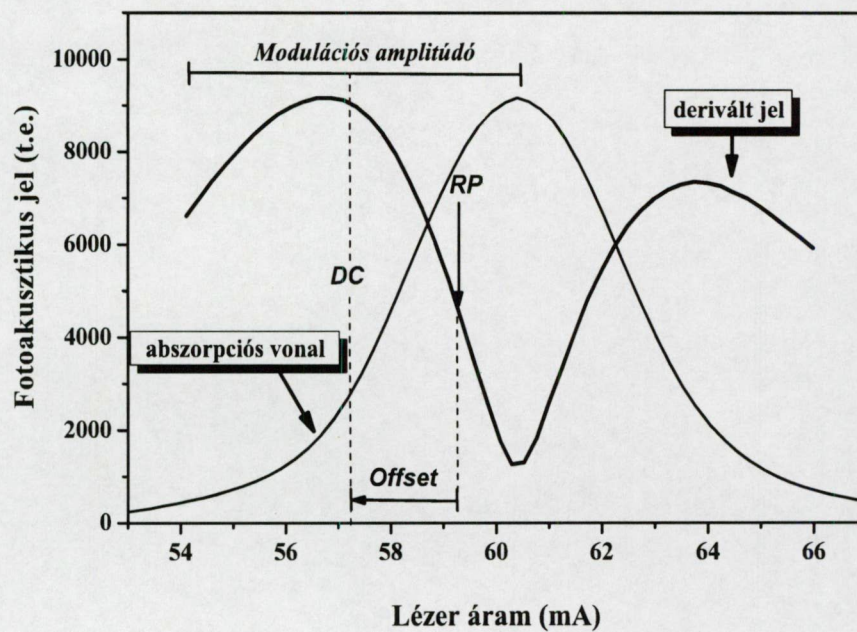
ahol I_0 (mA) egy konstans áram, I_1 (mA/s) a lézer hullámhosszát változtató fűrészfog függvény meredeksége, míg A és f (Hz) a lézer modulációjának amplitúdója és frekvencia

ciája. Az első tag, I_0 , a lézer központi hullámhosszát az abszorpció görbe kezdetéhez hangolja, a második tag hatására a hullámhossz végigpásztáz a vízgőz abszorpció vonalán, a harmadik tag pedig a fotoakusztikus jelkeltésért felelős modulációt határozza meg. A 3.31. ábrán a lézer gerjesztőáramának 3.10. egyenlet szerinti időbeli változását és a fotoakusztikus rendszer ezen gerjesztésre adott és átlagolt válaszát mutatom be.



3.31. ábra. A lézerre adott gerjesztőáram a referencia hullámhossz meghatározásához (felül), és a rendszer ezen gerjesztésre adott válasza (alul), aminek burkolója az abszorpció görbe deriváltja.

A fotoakusztikus rendszer válasza a 3.10. egyenlet szerinti gerjesztés esetén a lézer áramának szinuszos modulációja által keltett szinuszos fotoakusztikus jel és a derivált abszorpciós görbe konvolúciója, így a rendszer válaszának burkolója az abszorpciós görbe deriváltjának abszolút értéke. Ez a burkoló látható a 3.32. ábrán, amit úgy származtattam a 3.31. ábrán látható időjelekből, hogy a 20 időjelet átlagoltam, majd kiválasztottam az átlagolt jel minden (16 pontból álló) modulációs periódusából a maximális fotoakusztikus jelet.



3.32. ábra. A hullámhossz-stabilizáló eljárás során felvett derivált spektrum, és a lézer modulációs paraméterek: a modulációs amplitúdó és a lézeráram modulálatlan része (*DC*). *RP* és *Offset* a hullámhossz-stabilizáló eljárás során használt referencia pont, illetve áram-eltolás (részleteket lásd a szövegben). Vékony vonallal rajzolva ábrázoltam a vízgőz abszorpciós vonalát 180 mbar nyomás esetén.

Ezután kiválasztottam ezen burkoló egy jól definiált pontját, melyet a továbbiakban referenciaáramként, azaz referencia-hullámhosszként használhatok. Egy ilyen hullámhossz referenciapont lehetne a burkoló görbe maximumához tartozó áram. Ez azonban nem megfelelő a lézer hullámhosszának stabilizálásához, ugyanis a mérési zaj miatt ez

a pont csak meglehetősen nagy áram-, azaz hullámhosszbeli bizonytalansággal határozható meg. Ehelyett egy olyan referenciapontot használok, mely nagy megbízhatósággal határozható meg, nevezetesen a burkoló maximumának feléhez tartozó azon pont, mely a maximum és a két csúc közötti minimum pont között van (a 3.32. ábrán *RP* jelöli).

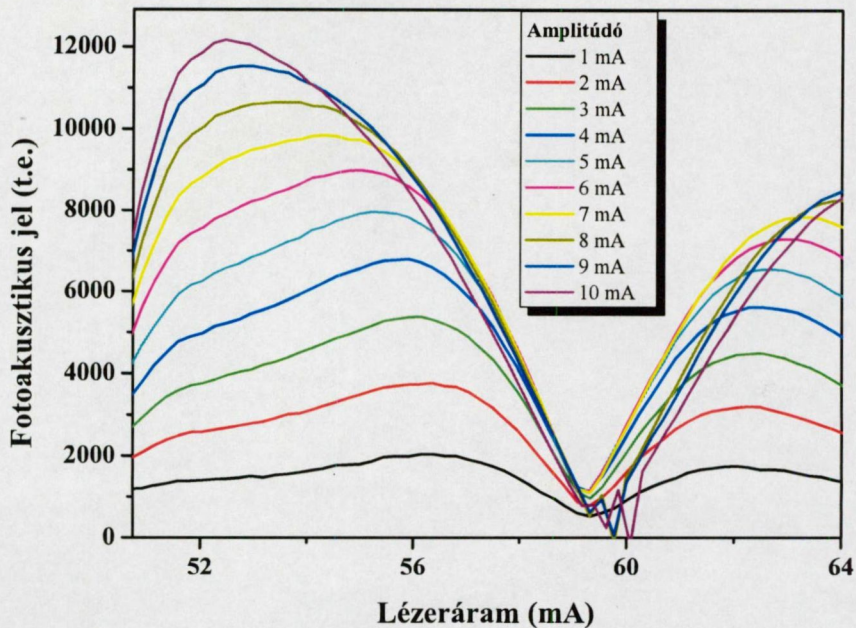
A mérés során a referencia-pont meghatározása után a lézer hullámhossza az optimális értékre hangolható az áram modulálatlan részének megfelelő értékkel való eltolása segítségével (ezt az eltolást az 3.32. ábrán *Offset*-tel jelöltem). Ezen eltolás értékét a kalibráció során határoztam meg, mint a referencia-pont és az optimális áram különbségét. Ezután a mérés során ezt az áram-eltolást a folyamatosan meghatározott referencia-ponthoz tartozó áramhoz hozzáadva tartottam a lézer hullámhosszát az optimális értéken.

A mérés során a lézer áramát a referencia-pont megtalálásához 54 mA és 66 mA között változtattam, vagyis a 3.10. összefüggésben $I_0 = 54$ mA-t és $I_1 = 30$ mA/s-t választottam.

A 3.10. egyenletben a fotoakusztikus jelkeltésért felelős tagban szereplő modulációs amplitúdó, A , megfelelő értékének megválasztása fontos feladat, mert túl alacsony A érték esetén a jel gyorsan lecsökken, míg túl magas A érték esetén a rendszer válasza kisimul és jellegtelenné válik. A rendszer válaszát különböző A értékek esetén a 3.33. ábrán ábrázoltam, ami alapján a hullámhossz-stabilizációs eljárásban A értékét 3 mA-nek választottam.

A fenti beállítások használata esetén az áram-eltolás értéke (*Offset*) 1,9 mA-nek adódott.

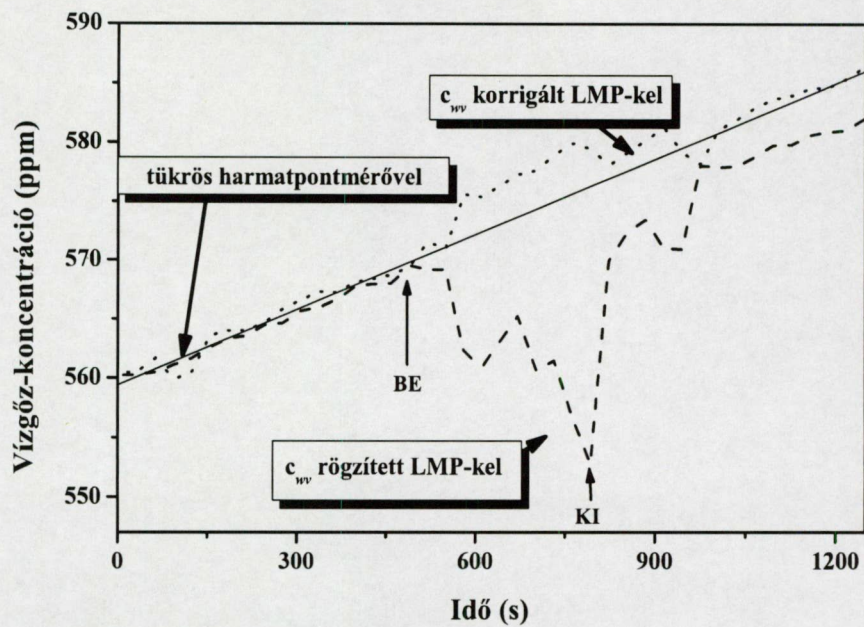
A diódalézer hullámhosszának stabilitásában a bevezetett hullámhossz-stabilizáló eljárás által okozott növekedés a következőképpen becsülhető meg. Egy 1024 pontból álló, a lézer áramának időbeli változását a 3.10. egyenlet szerinti alakban, 54 és 66 mA között biztosító szekvencia segítségével előállított, a 3.32. ábrán bemutatott burkoló két szomszédos pontjának távolsága 0,19 mA. Figyelembe véve az alkalmazott NEL diódalé-



3.33. ábra. A fotoakusztikus rendszer válaszáinak burkolója 3.10. egyenlet szerinti gerjesztésre különböző amplitúdójú moduláció esetén.

zer hangolhatóságának $0,0048 \text{ nm/mA}$ értékét, a hullámhossz stabilitása a bevezetett eljárás segítségével $0,0009 \text{ nm}$ -nek adódik. Ez a stabilitás körülbelül 5-ször jobb, mint a diódalézer-vezérlő elektronika egyedüli alkalmazásával elérhető.

A hullámhossz-rögzítő technika alkalmazásának hatékonyságát kísérletileg is bizonyítottam úgy, hogy hirtelen és erőteljes külső hőmérséklet-változást idéztem elő a diódalézer tartó fej környezetében egy hűtőventillátor elhelyezésével. Ez időlegesen megzavarta a diódalézer-vezérlő hőmérsékletszabályozását. A mérés során a mintagáz vízgőztartalma 560 ppm -ről 585 ppm -ig növekedett, míg a nyomást 180 mbar -on, a gáz hőmérsékletét pedig $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on tartottam. Váltakozva mértem a rögzített, és a most bevezetett hullámhossz-stabilizáló eljárás segítségével korrigált LMP-k által gerjesztett fotoakusztikus jelet. A 3.34. ábráról látható, hogy a hullámhossz rögzítése nélkül történt mérés során a hirtelen hőmérsékletváltozás nagy hibát okozott (szaggatott vonal), ami lényegében eltűnik, ha a lézer hullámhosszát az eljárás segítségével folyamatosan az optimális



3.34. ábra. A hullámhossz-rögzítő eljárás hatékonyságának vizsgálata: pontozott vonallal ábrázolva a hullámhossz rögzítésével, szaggatott vonallal a rögzítés nélkül mért vízgőz-koncentráció, miközben a lézertartó fej hőmérsékletét hirtelen megváltoztattam egy hűtőventillátor be-, illetve kikapcsolásával.

értéken tartjuk (pontozott vonal). Miután a hűtőventillátort kikapcsoltam, a szabályzó elektronika stabilizálta a diódalézer-fej hőmérsékletét, és a számított vízgőz-koncentráció visszatért a helyes értékre.

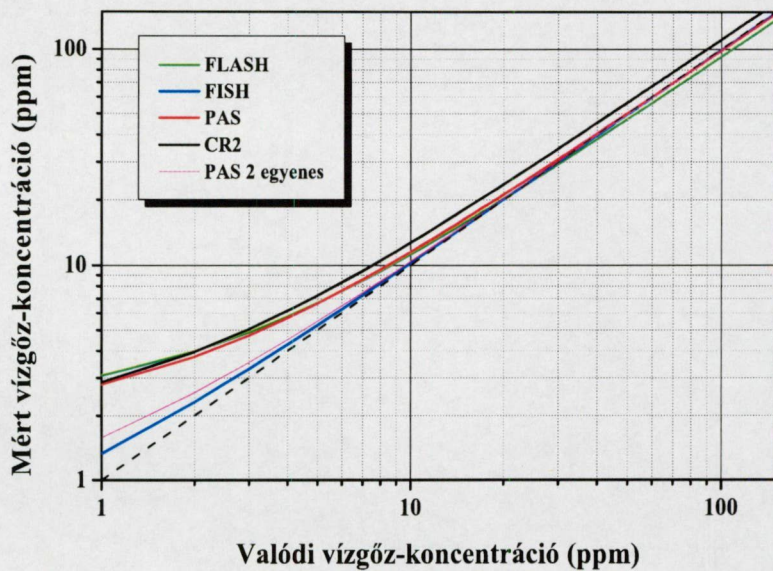
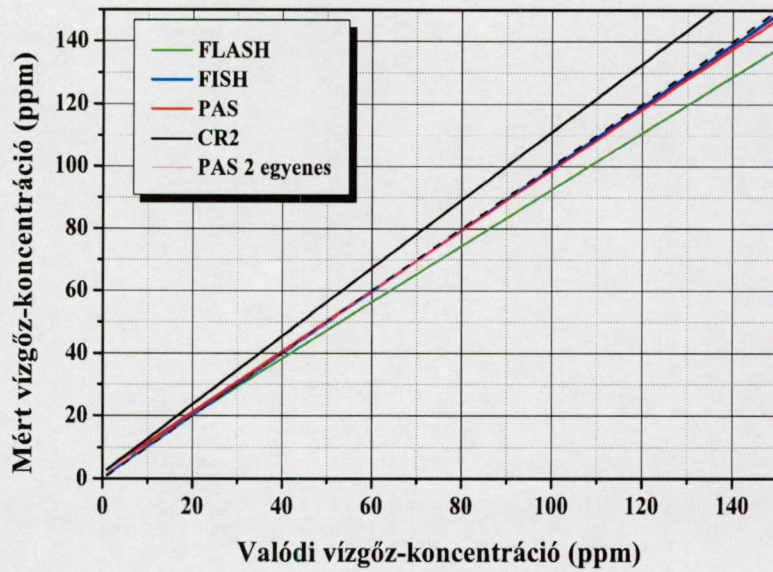
A vízgőz-koncentráció meghatározásában bekövetkező maximális hiba 4%-ról 0,7%-ra csökkent a bevezett hullámhossz-rögzítő eljárás használatával. Fentiek alapján kijelenthető, hogy a bevezetett hullámhossz-stabilizáló eljárás még a repülőgépen esetleg előforduló, a környezeti hőmérsékletben bekövetkező erőteljes zavar esetén is a megfelelő értéken tartja a lézer hullámhosszát.

3.4. A fotoakusztikus vízgőzmérő berendezések tesztelése légköri mérésekhez

3.4.1. A fotoakusztikus rendszer érzékenysége és dinamikus mérési tartománya

A Thomson lézerrel működő, nyomásfüggő modulációt alkalmazó fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer érzékenységét a jülichi kutatóközpontban egy mérési kampány (WODCA, Water Vapour Detector Intercomparison and Calibration [71]) alkalmával összehasonlítottam más, légköri kutatásokhoz használt vízgőzmérő berendezésekével: Lyman- α berendezésekkel (FISH és FLASH), illetve egy CR-2 tükrös harmatpontmérővel (a berendezések részletes leírása a 2.3. fejezetben található). Az egyes rendszerek érzékenységét közös kalibráció közben hasonlítottam össze, melynek során különböző nyomásokon (100, 200, 250, 300, 350 és 400 mbar-on) lépcsőzetesen változtattuk a vízgőz-koncentrációt a 2-140 ppm koncentrációtartományon a mérendő gázban. A mintagázt 2 bar nyomáson száraz és vizesített szintetikus levegő keverésével állítottuk elő. Referenciaeszközként egy kereskedelmi forgalomban kapható, nagy pontosságú tükrös harmatpontmérőt (DP30, MBW Calibration Ltd.) használtunk, melyet a mintagáz előkészítő rendszerbe építettünk be.

Az egyes rendszerek által a különböző nyomásokon mért vízgőz-koncentrációkat ábrázoltam a referencia-eszköz által mutatott koncentráció függvényében. Az így kapott pontokra illesztett egyenesek láthatók a 3.35. ábrán, zöld színnel jelölve a FLASH, kékkkel a FISH, feketével a CR-2, míg pirossal a fotoakusztikus rendszer mérését. Szaggatott vonallal ábrázoltam az $x = y$ egyenest. A 3.35. ábrán látható, hogy magas koncentrációk esetén a CR-2 és a FLASH berendezés hibás értéket mutat, míg a FISH és a fotoakusztikus rendszer által mutatott vízgőz-koncentráció jól illeszkedik a kívánt egyeneshez. Logaritmikusan ábrázolva a mért koncentrációkat (3.35. ábra alsó grafikon) látható, hogy alacsony koncentrációk esetén a FISH berendezés az egyetlen, mely megfelelő egyezést (1 ppm alattit) mutat a referencia-eszközzel. A 3.2.3. fejezetben megmutattam,

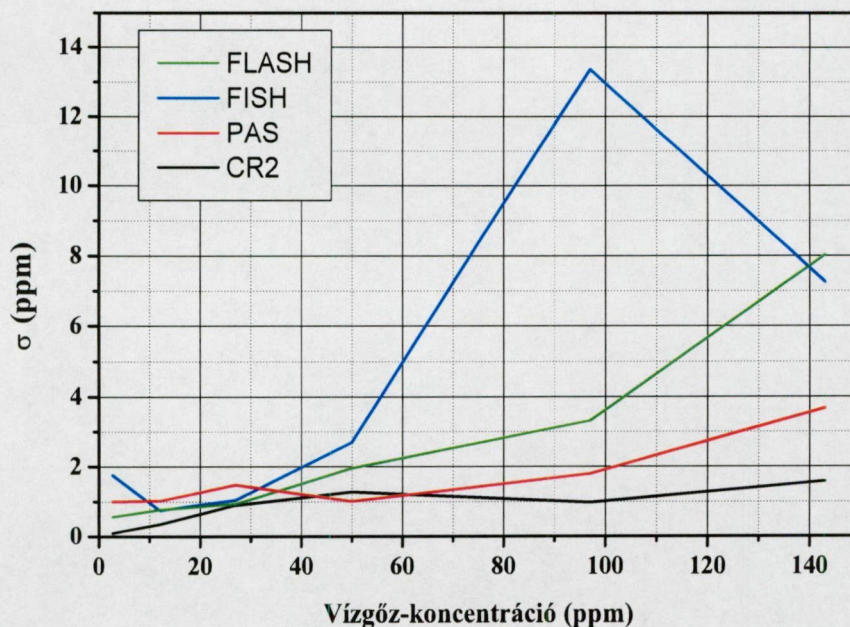


3.35. ábra. A kalibrálás során előállított valódi, és az egyes vízgőz-mérő rendszerek által mutatott vízgőz-koncentráció összehasonlítása lineáris és logaritmikus skálán.

hogy a nyomásfüggő modulációt alkalmazó fotoakusztikus rendszer detektálási küszöbe 180 mbar nyomáson 5-6 ppm, ami a most látható görbével jól egyezik. Ugyanakkor a kétegyeneses illesztési eljárást alkalmazva a fotoakusztikus rendszer által mért jelre, látható (világos kék színnel jelölve), hogy a mérési pontosság alacsony koncentrációk

esetén javul, megközelíti a FISH berendezés pontosságát.

Nézzük meg most, hogy mekkora a vízgőz-koncentráció mérések szórása a különböző rendszerek esetén! Az összehasonlításhoz az egyes rendszerek által a különböző vízgőz-koncentrációk esetén mért 20-20 pont szórását tekintettem. A 3.36. ábráról látható, hogy alacsony koncentrációk mérésekor minden eszköz 1-2 ppm pontosságú mérést végez, de nagyobb koncentrációk esetén a Lyman- α berendezések (FISH és FLASH) nagy hibával mérnek. A CR-2 tükrös harmatpontmérő által mért értékek szórása kicsi, de mérése az előzőekben látottak alapján hibás (ld. 3.35. ábra felső grafikon).

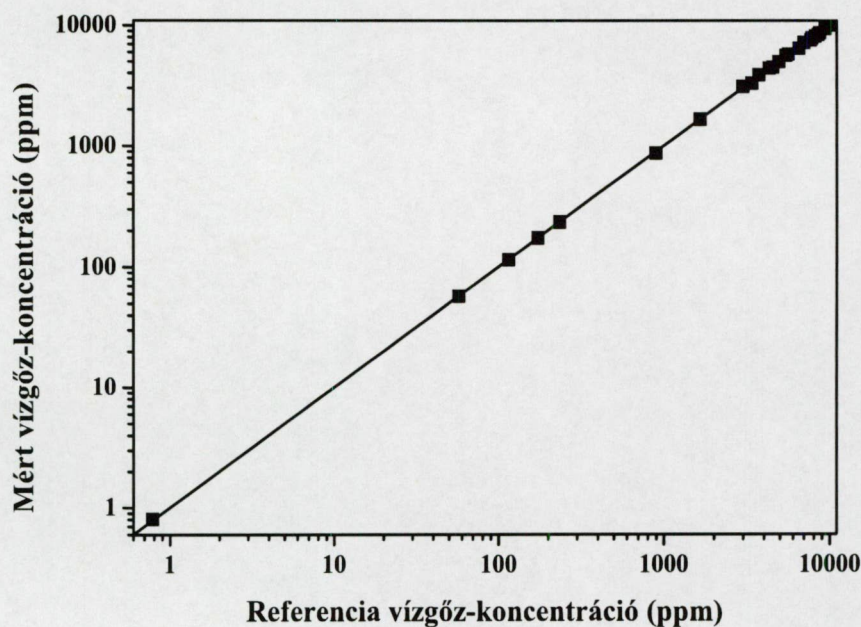


3.36. ábra. Az egyes vízgőzmérő rendszerek által végzett vízgőz-koncentráció mérések szórása.

Fentiek alapján elmondható tehát, hogy a fotoakusztikus rendszer érzékenysége nyomásfüggő LMP-k alkalmazása, és 2 mW fényteljesítményű diódalézer használata esetén is hasonló már a légköri kutatások során alkalmazott mérőberendezések érzékenységéhez. Mint a 3.2.6. fejezetben megmutattam, a rendszer érzékenysége másfajta optimalizációval és nagyobb teljesítményű diódalézer alkalmazásával tovább növelhető, ami előre-

vetíti a fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer alkalmazhatóságát légköri mérésekben.

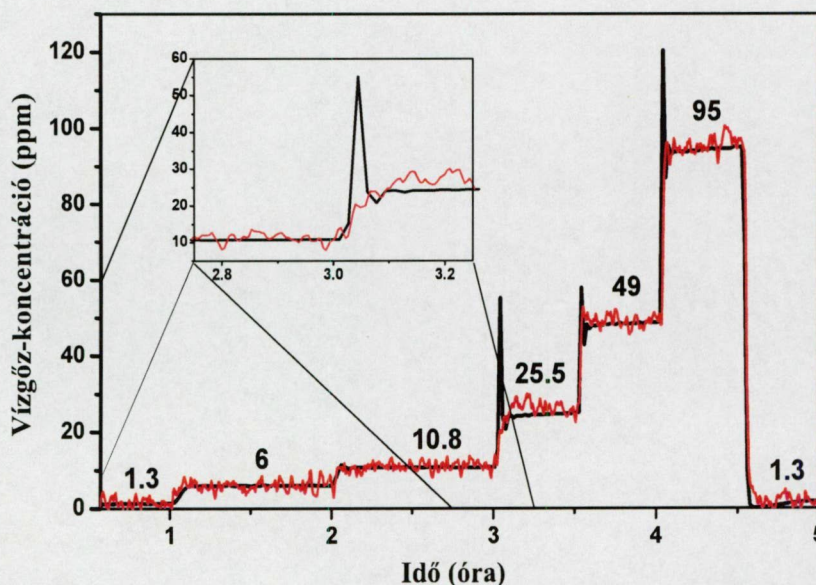
A fotoakusztikus rendszer előnye az előzőekben bemutatott légköri mérőeszközökkel szemben, hogy nemcsak 1-2 nagyságrenden keresztül méri megfelelő pontossággal a vízgőz koncentrációját. Ennek bizonyításához végzett kísérletemben meghatároztam a rendszer által mért fotoakusztikus jelből a mintagázként használt szintetikus levegő vízgőz tartalmát a $-70\text{ °C} - +20\text{ °C}$ harmatponttartományon. Mint az a 3.37. ábrán látható, a rendszer által mért és a valódi vízgőz-koncentráció 4 nagyságrenden keresztül megegyezik, azaz a fotoakusztikus berendezés dinamikus mérési tartománya 4 nagyságrend, vagyis jóval nagyobb, mint az egyéb, légköri kutatások során használt eszközöké, melyeket a 2.1. táblázatban láthattunk.



3.37. ábra. A fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer linearitása. Referencia-eszközként tükrös harmatpontmérőt használtam.

3.4.2. A fotoakusztikus rendszer válaszideje

A fotoakusztikus rendszer kalibrációja során a különböző koncentrációjú vízgőzt tartalmazó gázmintákat a 3.6. ábrán MFC1-gyel jelölt áramlásszabályozón átfolyó gáz mennyiségének lépcsőzetes változtatásával állítottam elő. Az egyes lépcsőfokok közti átmenet mintegy modellezi egy meteorológiai kutatásokhoz használt repülőgép különböző vízgőztartalmú légrétegeken való áthaladása közben végzett mérést. A kalibráció során így lehetőség nyílt a fotoakusztikus rendszer és a tükrös harmatpontmérő berendezések *válaszidejének* összehasonlítására. A 3.38. ábra a fotoakusztikus rendszer és a tükrös harmatpontmérő jelét mutatja 180 mbar nyomáson különböző vízgőztartalmú gázminták mérésekor [67]. A tükrös harmatpontmérő jelében olykor oszcilláció mutatkozik, mely a tükrő PID szabályzásának következménye, és körülbelül 5 perc után cseng le. A válaszidő, ami az az időtartam, amely alatt a jelnövekedés 10%-áról a 90%-ára válto-



3.38. ábra. A fotoakusztikus rendszer (piros) és a tükrös harmatpontmérő (fekete vonal) által mért vízgőz-koncentrációk. A rendszerek válaszideje az ábra alapján összevethető.

zik, mindkét rendszer esetében a 100 s-os nagyságrendbe esik. Elmondható tehát, hogy a fotoakusztikus mérőrendszer válaszüeje ugyan csak kis mértékben jobb, mint a tükrös harmatpontmérő, azonban hirtelen koncentrációváltozások esetében a fotoakusztikus rendszer megbízhatóbb működésű. Ilyen esetben ugyanis a tükrös harmatpontmérő jelében bekövetkező oszcilláció a mérést teljesen meghamisítja, a fotoakusztikus rendszer jele azonban továbbra is követi a valódi koncentrációt.

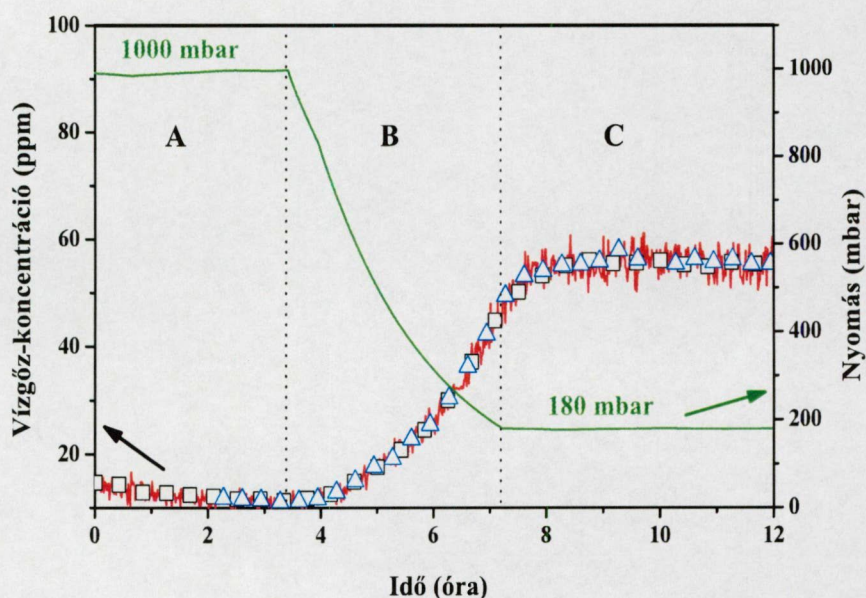
A fotoakusztikus rendszer válaszüejét három fő összetevő határozza meg. Egyrészt a mérőelektronika átlagolási és adatfeldolgozási ideje, mely 10 másodperc körüli. A második fontos összetevő a gázkicserélődés ideje a kamrában, amely néhány másodperc és függ a mérőkamra méretétől, illetve a mérendő gáz áramlási sebességétől: 5-szörös gázkicserélődést feltételezve az alkalmazott fotoakusztikus kamra és áramlási sebesség esetén 40 másodperc. A harmadik, legfontosabb komponens a fotoakusztikus kamra és a gázkezelő rendszer falán fellépő adszorpciós/deszorpciós jelenség, mely a mérőkamra méretének csökkentésével, fűthető kamra használatával [54], illetve a kamrán átfolyó gáz áramlási sebességének növelésével csökkenthető, így 30-50 s-os válaszüidő érhető el [68, 69]. A repülőgépre telepített fotoakusztikus rendszer esetén a válaszüidőt befolyásoló első két összetevő csökkentésére nincs lehetőség, hiszen biztosítani kell a megfelelő átlagolást és az áramlási zaj alacsony értéken tartását. Az adszorpciós/deszorpciós jelenség csökkentése érdekében a fotoakusztikus kamrákat fűthető dobozban helyezük el. A mintavételi cső hosszúságából adódó válaszüidő növekedés pedig irrelevánssá válik, hiszen a mérőberendezések közös mintavételi csövön keresztül kapják a mérendő gázmintát.

3.4.3. Vízgőz mérése atmoszférikus modellkísérletekben

A fotoakusztikus vízgőzmérő berendezést a FISH Lyman- α higrométerrel és egy tükrös harmatpontmérővel (General Eastern HYGRO dew point monitor, model 11311DR) légköri modellezési mérések közben is lehetőségem volt összehasonlítani. Ahhoz, hogy megvizsgáljam, a nyomásváltozások milyen hatással vannak a fotoakusztikus rendszer

működésére, a vízgőzmérés megbízhatóságára, felhők képződését modellező kísérletek közben teszteltem a rendszert.

A 3.39. ábra tipikus felhőképződés közbeni jégkristály-képződést vizsgáló kísérletet mutat be az AIDA berendezésben (leírását ld. a 2.2.2. fejezetben). A kísérlet elején a tartályban lévő gáz nyomása és hőmérséklete állandó (~1000 mbar és ~200 K, az ábra **A** szakasza). A tartályban lévő vízgőz parciális nyomását a vízgőznek a tartály falán lévő jégfelületre vonatkoztatott telítési gőznyomása határozza meg. Mivel a tartály falának hőmérséklete a kísérlet közben állandó, a vízgőznek a tartály falán lévő jégfelületre vonatkoztatott telítési gőznyomása és a tartályban lévő vízgőz parciális nyomása közti különbség a pumpálás közben növekszik, aminek következtében a tartály falán lévő jégképződés folyamatosan gázfázisba kerülnek a vízgőz-molekulák. A tágulós hűlés következtében a jégre vonatkoztatott relatív nedvesség növekszik, és ahogy eléri



3.39. ábra. Atmoszférikus modellkísérlet: felhőképződés modellezése. Jelölések: fekete négyes: tükrös harmatpontmérő; kék háromszög: Lyman- α berendezés; piros vonal: fotoakusztikus rendszer. Az **A**, **B** és **C** szakaszok leírása a szövegben található.

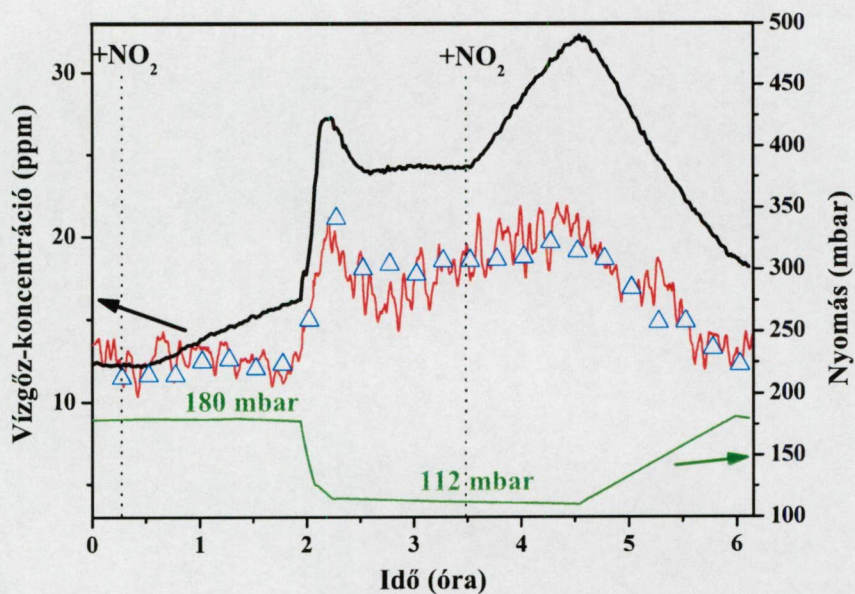
a jég túltelítettségéhez tartozó kritikus értéket, megkezdődik a jégkristályok képződése: felhő keletkezik. Ahogy a jégkristályok növekedni kezdenek, a felesleges vízgőzt felvesszik, ami miatt tovább csökken a vízgőz parciális nyomása a tartályban. Emiatt a falon lévő jég rétegből gázfázisba alakuló molekulák számának fluxusa nő, tehát növekszik a tartályban lévő vízgőz koncentrációja (**B szakasz**). Elérve a 180 mbaros nyomásértéket, a szivattyúzást megszüntetik, a gáz hőmérséklete lassan megközelíti a tartály falának hőmérsékletét, a jégre vonatkoztatott relatív nedvesség 100% alá csökken, és a jégkristályok elkezdnek párologni. A gázfázisban lévő vízgőz koncentrációja növekszik a tartály falán lévő jég réteg párologása miatt is, de a teljes víztartalom, amit a fotoakusztikus rendszer is mér, konstans marad a jégkristályok ülepedése miatt (**C szakasz**).

Az amplitúdó-modulált diódalézert tartalmazó fotoakusztikus vízgőzmérő berendezés légköri mérésekhez való használhatóságának demonstrálásához összehasonlítottam a PSC felhő képződés modellezés közben a fotoakusztikus rendszer által a fotoakusztikus jelből a 3.5. összefüggés segítségével számított vízgőz koncentrációt az AIDA berendezésből ugyanazon csővezetéken keresztül mintát vevő tükrös harmatpontmérő és FISH mérőrendszer által meghatározott vízgőz-koncentrációval. A 3.39. ábráról láthatóan a fotoakusztikus rendszer (piros vonal) azonos vízgőz-koncentrációt mért a tükrös harmatpontmérővel (fekete négyszög) és a FISH rendszerrel (kék háromszög). Sikerült tehát megmutatnom, hogy a fotoakusztikus rendszer alkalmazható a vízgőz koncentrációjának mérésére különböző nyomású légrétegekben.

3.4.4. A mérőberendezés szelektivitásának vizsgálata szimulált légköri mérésekben

A fotoakusztikus eljárás nagy előnye az egyéb módszerekkel szemben, hogy a diódalézerek használatának köszönhetően szelektív mérések végezhetők el segítségével. Ennek demonstrálására az AIDA kísérleti berendezésbe 202 K hőmérsékleten modellkísérletet végeztünk poláris sztratoszférikus felhők (PSC) keletkezésének (ld. 6. oldal) tanulmányozásához [67, 68]. Ehhez 0,01 Pa NO_2 -t adagoltunk a rendszerbe, aminek követ-

keztében NAT képződött, ami a PSC felhők fő kondenzációs magva. Azonban a NAT lecsapódik a tükrös harmatpontmérő tükrének felületére, ezáltal meghamisítja annak mérését (3.40. ábra). A fotoakusztikus rendszer és a FISH mérőberendezés jele azonban a NAT képződése során nem változott. Megismételve a kísérletet, egy második NO_2 -adagolás után a tükrös harmatpontmérő ismét valótlán vízgőz-koncentráció változást mutat, míg a másik két rendszer jele változatlan marad, mutatva azok szelektivitását. Ebből a kísérletből láthatóan a tükrös harmatpontmérők nem megfelelőek légköri mérésekhez, ugyanis az aeroszol részecskék a tükör felületére rakódva megváltoztatják a harmatpont értéket, így meghamisítják a berendezés mérését. A tükrös harmatpontmérők azonban a vízgőzmérő rendszerek előzetes kalibrációjához jól használhatók.

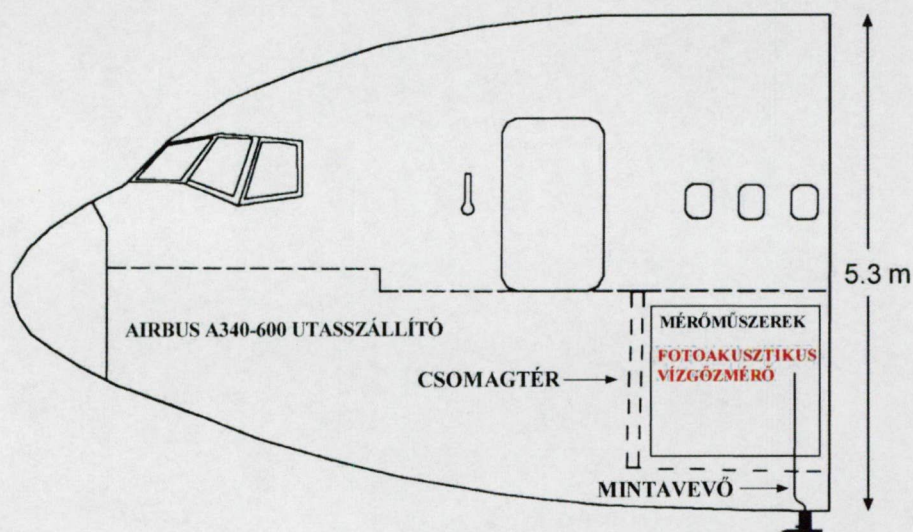


3.40. ábra. PSC modellezés közben mért vízgőzkoncentráció (fekete vonal: tükrös harmatpontmérő, piros vonal: fotoakusztikus rendszer, kék háromszög: FISH berendezés) a keletkező NAT részecskék a tükrös harmatpontmérő mérését megzavarják. A fotoakusztikus rendszer szelektivitását bizonyítja, hogy mérése megegyezik a FISH berendezés által mért vízgőz-koncentrációval.

3.4.5. A repülőgépre telepített fotoakusztikus mérőrendszer

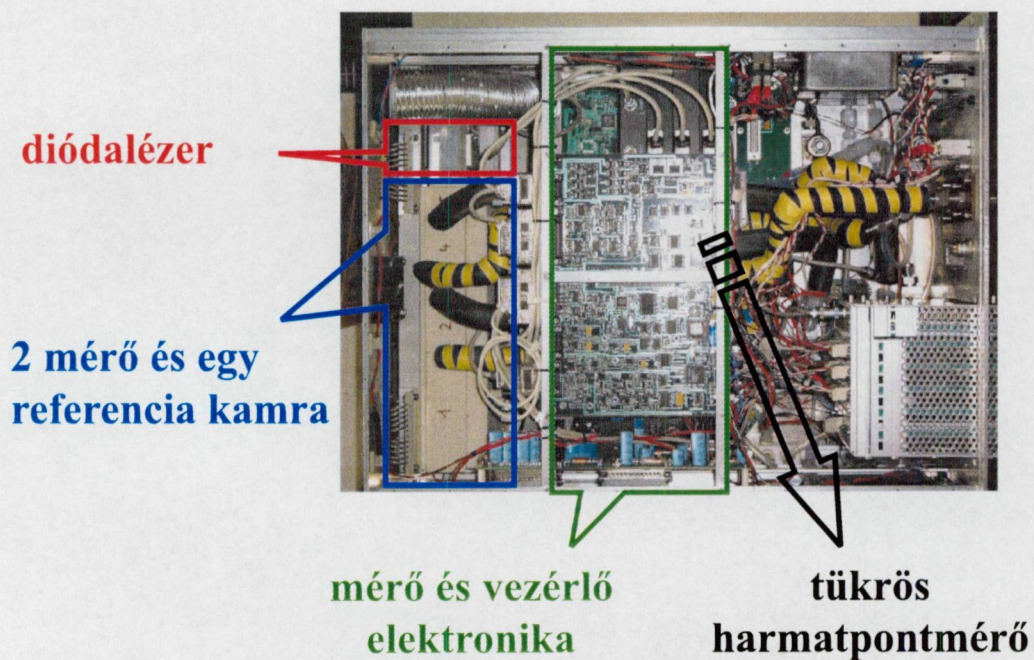
Az általam kifejlesztett és dolgozatomban bemutatott fotoakusztikus vízgőzmérő berendezés a CARIBIC európai projekt keretében a Lufthansa légitársaság egyik Airbus A340-600 típusú utasszállító repülőgépén végez légköri vízgőz méréseket. Az utasszállító repülőgép csomagterébe elhelyezésre kerülő konténer (3.41. ábra) többek között széndioxid, szén-monoxid, nitrogén-oxidok és ózon mérésére alkalmas berendezéseket is tartalmaz. A repülőgép menetrendszerinti repülése során a gép hasán elhelyezett mintavevő csövön keresztül beáramló levegőminta folyamatos mérésével a légköri összetevők érzékeny detektálása válik lehetségessé a Föld egészén. A projekt keretében a repülőgépre telepített eszközök várhatóan 2014-ig gyűjtik majd a mérési adatokat.

A fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer fényforrása egy 180 mbar nyomásra optimalizált LMP-kel jellemzett, NEL diódalézer (3.2.5. fejezet). A rendszer két mérő és egy referencia-kamrát tartalmaz. A vízgőz-mérés pontosságát a referencia kamrabeli méréseken alapuló hullámhossz-stabilizáló eljárás, valamint a folyamatosan mért nyomást



3.41. ábra. A légköri kutatásokhoz használt mérőrendszerek elhelyezkedése a Lufthansa Airbus A340-600 típusú utasszállító repülőgépén.

számításba vevő kiértékelés biztosítja. A mintagáz hőmérsékletének változását úgy küszöböljük ki, hogy a fotoakusztikus kamrák hőmérsékletét egy fűthető doboz segítségével állandó hőmérsékleten (40 °C-on) tartjuk. A fotoakusztikus rendszerrel párhuzamosan egy tükrös harmatpontmérő berendezés (CR-2, Buck Research Inc.) is méri a légkör vízgőz-koncentrációját. A harmatpontmérő a fotoakusztikus rendszerrel egy dobozban kerül elhelyezésre, a két rendszer ugyanazon a mintavételi csövön keresztül kapja a mérendő mintát. A repülőgépre telepített mérődoboz, és a benne elhelyezett fotoakusztikus rendszer, mely 2004 decemberétől végzi a légköri méréseket, a 3.42. ábrán látható.



3.42. ábra. A repülőgépre telepített mérődoboz fényképe, mely a fotoakusztikus rendszert és a vele párhuzamos mérést végző tükrös harmatpontmérőt is tartalmazza.

4. fejezet

Összefoglalás

1. Eljárást dolgoztam ki a fotoakusztikus jel nyomás- és hőmérsékletfüggésének figyelembe vételére, melynek alkalmazása lehetővé tette a fotoakusztikus vízgőzmérés megbízhatóságának növelését. Az eljárás segítségével a vízgőzmérés hibáját 1%-ra csökkentettem. [72]
2. Összehasonlító méréseket végeztem a fotoakusztikus rendszer fényforrásának két-fajta modulációjára vonatkozóan. Megállapítottam, hogy hullámhossz-modulált diódalézert alkalmazva a rendszer érzékenysége főként az alacsony nyomástartományban növelhető az amplitúdómoduláció használatához képest [69, 70]. Ennek magyarázata, hogy amplitúdómoduláció használata esetén a diódalézer emissziós sáv szélessége megnő, emiatt alacsony nyomású mérésekkor, amikor a vízgőz abszorpciós vonalának szélessége csökken, a rendszer érzékenysége romlik [69].
3. Kidolgoztam egy új eljárást a fotoakusztikus rendszerben működő diódalézer hullámhossz-stabilitásának javítására a berendezésben elhelyezett referencia-kamrában történő mérés segítségével. Ezzel az eljárással sikerült a lézer hullámhosszát 0,0008 nm pontossággal a legnagyobb elnyelés helyén tartani, ami az eddigi módszerekkel elérhető hullámhossz-stabilitásnál kb. 6-szor jobb stabilitást jelent. Az új eljárás segítségével a célul kitűzött 5% mérési pontosság még 200 mbar nyomás esetén is biztosítható úgy, hogy a mérési ciklus teljes ideje csak igen kis mértékben nő [72].

4. Eljárást dolgoztam ki a fotoakusztikus kamra rezonanciafrekvencia változásának követésére, ami főleg változó gázösszetételű, vagy változó fizikai tulajdonságú minták mérése esetén fontos. Az általam kidolgozott „chirp” eljárás gyors és nem rontja a rendszer jel/zaj viszonyát [77].

5. Az 1-4. pontokban elért eredményekre támaszkodva megépítettem egy léggöri kutatások során vízgőz mérésére alkalmas fotoakusztikus rendszert. Léggör-szimulációs kamrában tesztelve a berendezést megállapítottam, hogy a vízgőz kimutathatósági határa a troposzférikus és alsó-sztratoszférikus meteorológiai jelenségek közötti mérésekhez megfelelő [67]. Megvizsgáltam a fotoakusztikus mérőeszköz válaszütemét is, ami 30-50 másodpercnek adódott [67, 69, 71]. Összehasonlító méréseket végeztem más, léggöri vízgőzt mérő berendezésekkel (tükrös harmatpontmérők, Lyman- α berendezések) szimulált sztratoszférikus-troposzférikus körülmények között és megmutattam, hogy a fotoakusztikus rendszer vízgőz szelektív mérésére alkalmas, az egyéb vízgőzmérő eszközökkel szemben a mérést nem zavarja más szennyező komponensek jelenléte [67, 68, 71]. Megállapítottam, hogy a fotoakusztikus rendszer dinamikus mérési tartománya nagyobb, mint az egyéb troposzférikus mérésekhez használható berendezéseké [69]. Megállapítottam, hogy a fotoakusztikus rendszer egyszerűsége, érzékenysége és szelektivitása miatt jól használható léggörkutatói kísérletekben [67, 68]. Az általam kifejlesztett fotoakusztikus vízgőzmérő berendezés 2004 decemberétől folyamatos méréseket végez egy utasszállító repülőgépre telepítve.

5. fejezet

Summary

At the Climate Conference in Rio de Janeiro in 1998 several members of the United Nations have agreed on a program entitled "Agenda 21". This program contains recommendations to develop measurement methods for the accurate and continuous monitoring of the distribution and variation of the constituents of the atmosphere. Among these constituents the most important trace gas is probably water vapor. Water vapor is known as a greenhouse gas [2] and it also plays role in the vertical and horizontal energy transport. Water vapor being the main source of the OH radicals [1] also participates in different chemical processes of the atmosphere.

In spite of its paramount importance there is not any widely used and reliable measuring device to ensure accurate and reliable measurement of water vapor. A detection system for water vapor measurements in the atmosphere should fulfill the following requirements [28]:

- * High enough sensitivity to permit the detection of very low concentrations. It should possess at least 5% measurement accuracy concerning the total amount of water vapor at a given height in the atmosphere.
- * High selectivity to differentiate between different species present in the atmosphere.
- * Large dynamic range to monitor low and high concentrations with a single instrument.

- * Good temporal resolution to enable *on-line* monitoring.
- * Robustness yet good portability for *in situ* measurements.

There are several techniques, which partially fulfill these requirements and are used in atmospheric research. The most frequently used instruments are the chilled mirror hygrometers, the Lyman- α hygrometers and those based on optical absorption. Chilled mirror hygrometers are precise devices for measuring water vapor in the low as well as in the high concentration range, but chemical and physical pollutants impede their measurement reliability. Lyman- α hygrometers allow detection limits as low as 0.2 ppm, but they measure in a narrow concentration and pressure range, and they require frequent calibration [14].

Probably the most competitive technique is the tunable diode laser based optical absorption technique as it offers high sensitivity and direct concentration measurement [35]. The high sensitivity of an optical absorption system is mainly determined by the optical path length, which can be enlarged by using multipass absorption cells. These cells require precise optical adjustment, therefore the multipass cell based optical absorption instruments are very sensitive to the mechanical vibrations.

Photoacoustic spectroscopy combines the advantages of the optical absorption technique with simple cell construction and short optical path length. The periodically modulated light absorbed by the gas generates periodical pressure change, i.e., sound, which can be detected by a microphone. The microphone signal is linearly proportional to the concentration, the light power and the sensitivity of the microphone. Therefore, by measuring the photoacoustic signal, the concentration of the absorbing gas can be easily calculated.

The sensitivity of the system primarily depends on the strength of the measured absorption line and on the light power. Thus, diode laser with high power operating at a wavelength of a strong water vapor absorption line is ideal light source as far as sensitivity is concerned. There are still possibilities to improve the system sensitivity. One of them

is the modulation method of the diode laser. Generally two modulation methods are used: amplitude and wavelength modulation. In principle wavelength modulation results in higher sensitivity, but thorough study of the diode laser based photoacoustic water vapor detection has not been done yet. Further developments have to be carried out in the field of the pressure and temperature dependence of the photoacoustic signal, as well. The sensitivity of the system is also strongly determined by the wavelength stability of the used diode laser especially at low pressure measurements. This necessitates the development of a method, which ensures the stabilization of the emission wavelength of the laser at its optimal value with high accuracy.

The development of a diode laser based photoacoustic water vapor detection system has been one of the main important research topics since 12 years in the Department of Optics and Quantum Electronics at the University of Szeged. However, the demands on the atmospheric application required further scientific study and development. These are presented in my thesis, which can be summarized as follows:

1. A novel method to take into account the pressure and temperature dependence of the PA signal was introduced. Applying this method made the photoacoustic water vapor detection more reliable. The measurement error of the PA detector decreased to 1%, which is far better than the primary aim (5%) used to be [72].
2. Comparative study of both modulation methods (amplitude and wavelength modulation) of the diode laser in the PA system was performed. It was concluded that the sensitivity of the system can be increased especially in the low pressure range using wavelength modulation instead of amplitude modulation [69, 70]. This is the consequence of the emission spectrum broadening of the diode laser in the case of amplitude modulation. This effect is significant primarily in the low-pressure measurements, while in that case the width of the water vapor absorption line becomes narrow [69].

3. The wavelength stability of the diode laser operating in the PA system was increased by means of a novel method based on absorption line shape measurement in the reference photoacoustic cell. The wavelength of the laser can be stabilized at the peak of the water vapor absorption line within 0.0008 nm using. The use of the new method results in 6 times better wavelength stability, than that of the formerly used methods. Thus, a measurement accuracy of 5% was ensured even for the 200 mbar measurements. Furthermore, using this technique the measurement time did not increase significantly [72].
4. The resonance frequency of the photoacoustic cell can vary according the variation of the physical properties of the sample gas. Therefore, a new method was introduced to fit the modulation frequency of the diode laser to the resonance frequency of the PA cell in order to ensure the high value of the signal-to-noise ratio. The introduced "chirp" technique was successfully applied to follow the resonance frequency change of the PA cell [77].
5. Based on the results of thesis 1-4 a photoacoustic water vapor measuring system applicable for atmospheric applications was developed. Testing the system in an atmosphere simulation chamber it was demonstrated that the water vapor detection limit is appropriate for concentration measurements under tropospheric/lower stratospheric conditions [67]. The response time of the system was also determined and found to be 30-50 s [67, 69, 71]. The selectivity of the PA system was compared to other atmospheric water detection systems (chilled mirror hygrometers and Lyman- α hygrometers) under simulated stratospheric/tropospheric conditions and it was demonstrated that the photoacoustic water vapor measurement – contrary to the measurements with the other instruments – is not disturbed by pollutants existing in the atmosphere [67, 68, 71]. It was found that the dynamic measuring range of the PA system was wider (4 orders of magnitude), than that of

the other aircraft or balloon instruments [69]. Thus, the PA system is applicable in atmospheric research due to its simple functioning, sensitivity and selectivity [67, 68].

As a result of my work, a diode laser based photoacoustic detection system was developed and placed in a container onboard of a commercial aircraft within the frameworks of the CARIBIC (Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container) project sponsored by the European Union. This PA system continuously measures the water vapor concentration in the atmosphere.

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt témavezetőimnek, Prof. Szabó Gábornak és Dr. Bozóki Zoltánnak tartozom köszönettel azért, hogy éveken keresztül támogatták és egyengették tudományos pályámat. Köszönöm Prof. Bor Zsoltnak, az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék tanszékvezetőjének a tanszék által doktori munkámhoz biztosított háttérrel.

A szegedi fotoakusztikus kutatócsoport minden tagjának köszönöm a kiegyensúlyozott, eredményes közös munkát, és azt, hogy mindig készek voltak segítséget nyújtani bármilyen problémában. Külön köszönettel tartozom Dr. Mohácsi Árpádnak, akivel még egyetemi hallgatóként együtt kezdtük fotoakusztikus kutatásainkat, és az értekezésben bemutatott számos kísérletben segítségemre volt.

Szeretném megköszönni Prof. Ulrich Schurath-nak és Dr. Ottmar Möhler-nek a karlsruhe-i kutatóközpont intézetvezetőjének, illetve kutatójának segítségüket, és azt, hogy lehetőséget biztosítottak számomra, hogy a kifejlesztett fotoakusztikus vízgőz mérő rendszerrel bekapcsolódhassak atmoszféra-kutatásaikba. Szintén köszönöm Dr. Andreas Zahn segítségét, aki fantáziát látott a fotoakusztikus vízgőz mérő repülőgépre telepítésében, és hozzásegített minket a Caribic projektben való részvételhez. A fotoakusztikus rendszer nemzetközi megismertetéséhez nagyban hozzájárult a jülich-i kutatóközpont kutatóinak, Dr. Martina Kraemer-nek és Dr. Alexander Mangoldnak koordinálásával végzett WODCA összehasonlító mérésorozat.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm szüleimnek és barátnőmnek az évek során nyújtott támogatást, biztatást, az általul biztosított nyugodt háttérrel.

†

Irodalomjegyzék

- [1] D. H. Ehhalt. Photooxidation of trace gases in the troposphere. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:5401–5408, 1999.
- [2] A. K. Inamdar and V. Ramanathan. Tropical and global scale interactions among water vapor, atmospheric greenhouse effect, and surface temperature. *J. Geophys. Res.*, 103(D24):32177–32194, 1998.
- [3] D. L. Randel, T. H. Vonder Haar, M. A. Ringerud, G. L. Stephens, T. J. Greenwald, and C. L. Combs. A new global water vapor dataset. *Bull. Am. Met. Soc.*, 77(6):1233–1246, 1996.
- [4] R. Zellner. *Global aspects of atmospheric chemistry*, volume 6 of *Topics in physical chemistry*. Springer-Verlag, 1999.
- [5] S. Hanson and K. Mauersberger. Laboratory studies of the nitric acid trihydrate implications for the south polar stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 15(8):855–858, 1988.
- [6] D.B. Kirk-Davidoff, E.J. Hintsä, J.G. Anderson, and D.W. Keith. The effect of climate change on ozone depletion through changes in stratospheric water vapour. *Nature*, 402:399–401, 1999.
- [7] H. Saathoff, K.-H. Naumann, N. Riemer, S. Kamm, O. Möhler, U. Schurath, H. Vogel, and B. Vogel. The loss of NO_2 , HNO_3 , $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ and $\text{HO}_2/\text{HOONO}_2$ on soot

- aerosol: A chamber and modeling study. *Geophys. Res. Lett.*, 28(10):1957–1960, 2001.
- [8] A. Mangold. *Untersuchungen zur Mikrophysik von Eiswolken*. PhD thesis, Universität Wuppertal, 2004.
- [9] Nemeshegyi B. *Légnedvességmérő műszerek*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1959.
- [10] D. Kley, J. M. Russell III, and C. Philips. *SPARC Assesment of upper topospheric and stratospheric water vapour*. WMO/TD-1043, WMO, Geneva, December 2000.
- [11] J. Marti and K. Mauersberger. A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250 K. *Geophys. Res. Lett.*, 15:855 – 858, 1988.
- [12] J. Ovarlez and H. Ovarlez. Stratospheric water vapor content evolution during EASOE. *Geophys. Res. Lett.*, 21(13):1235–1238, 1994.
- [13] D. Kley and E. J. Stone. Measurement of water vapor in the stratosphere by photodissociation with Ly- α (1216 Å) light. *Rev. Sci. Instrum.*, 49:691–697, 1978.
- [14] M. Zöger, A. Afchine, N. Eicke, M.-T. Gerhards, E. Klein, D. S. McKenna, U. Mörschel, U. Schmidt, V. Tan, F. Tuitjer, T. Woyke, and C. Schiller. Fast in situ stratospheric hygrometers: A new family of balloon-borne and airborne Lyman- α photofragment fluorescence hygrometers. *J. Geophys. Res.*, 104:1807–1816, 1999.
- [15] M. Zöger. *Entwicklung eines flugzeuggetragenen Hygrometers für den Einsatz in der Stratosphäre*. PhD thesis, Universität Köln, 1996.
- [16] V. Yushkov, S. Merkoulov, V. Atakhov, J.P. Pommereau, and A. Garnier. A Lyman-alpha hygrometer for long duration IR Montgolfier during the Lagrangian-THESEO experiment. In *Proc. 5th European Ozone Workshop, EC Air Pollution Report 73*, pages 400–403, 2000.

- [17] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy*. Springer-Verlag, 1982.
- [18] A. Ansmann, M. Riebesell, U. Wandinger, C. Weitkamp, E. Voss, W. Lahmann, and W. Michaelis. Combined raman elastic-backscatter LIDAR for vertical profiling of moisture, aerosol extinction, backscatter, and LIDAR ratio. *Appl. Phys. B*, 55:18–28, 1992.
- [19] E. V. Browell, T. D. Wilkerson, and T. J. McIlrath. Water vapor differential absorption lidar development and evaluation. *Appl. Optics*, 18(20):3474–3483, 1979.
- [20] M. Dell’Aglia, A. Kholodnykh, R. Lassandro, and O. De Pascale. Development of a Ti:Sapphire DIAL system for pollutant monitoring and meteorological applications. *Opt. Laser. Eng.*, 37:233–244, 2002.
- [21] S. Amoruso, A. Amodeo, M. Armenante, A. Boselli, L. Mona, M. Pandolfi, G. Pappalardo, R. Velotta, N. Spinelli, and X. Wang. Development of a tunable IR lidar system. *Opt. Laser. Eng.*, 37:521–532, 2002.
- [22] P. Goldsmith and L. C. Cox. An improved electrolytic hygrometer. *J. Sci. Instrum*, 44:29–36, 1967.
- [23] J. J. McAndrew. Moisture analysis in process gas streams. *Solid State Technol.*, pages 55–60, Februar 1992.
- [24] M. Hoenk, T. VanZandt, D. Cheng, and W. Kaiser. Surface acoustic wave hygrometer: measuring water vapor in earth’s atmosphere. On internet: http://mishkin.jpl.nasa.gov/spacemicro/MWS_PAPER.
- [25] T. A. Cerni. An infrared hygrometer for atmospheric research and routine monitoring. *J. Atmos. Ocean. Tech.*, 11(2):445–462, 1994.
- [26] J. A. Silver and A. C. Stanton. Airborne measurements of humidity using a single-mode Pb-salt diode laser. *Appl. Optics*, 26(13):2558–2566, 1987.

- [27] J. A. Silver and D. C. Hovde. Near-infrared diode laser hygrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 65(5):1691–1694, 1994.
- [28] M. W. Sigrist. *Air monitoring by spectroscopic techniques*. John Wiley and Sons, Inc., 1994.
- [29] J. Reid and D. Labrie. Second-harmonic detection with tunable diode lasers – comparison of experiment and theory. *Appl. Phys. B*, 26:203–210, 1981.
- [30] D. M. Sonnenfroh, W. J. Kessler, J. C. Magill, B. L. Upschulte, M. G. Allen, and J. D. W. Barrick. In-situ sensing of tropospheric water vapor using airborne near-IR diode laser hygrometer. *Appl. Phys. B*, 67:275–282, 1998.
- [31] R. M. Mihalcea, M. E. Webber, D. S. Baer, R. K. Hanson, G. S. Feller, and W. B. Champman. Diodelaser absorption measurements of CO₂, H₂O, N₂O and NH₃ near 2.0 μm . *Appl. Phys. B*, 67:283–288, 1998.
- [32] G. Durry and G. Megie. Atmospheric CH₄ and H₂O monitoring with near-infrared InGaAs laser diodes by the SDLA, a balloonborne spectrometer for tropospheric and stratospheric in situ measurements. *Appl. Optics*, 38(36):7342–7354, 1999.
- [33] G. Durry. Balloon-borne near-infrared diode laser spectroscopy for in situ measurements of atmospheric CH₄ and H₂O. *Spectrochim. Acta A*, 57:1855–1863, 2001.
- [34] G. Durry and G. Megie. In situ measurements of H₂O from a stratospheric balloon by diode-laser direct-differential absorption spectroscopy at 1.39 μm . *Appl. Optics*, 39(30):5601–5608, 2000.
- [35] R. D. May. Open-path, near-infrared tunable diode laser spectrometer for atmospheric measurements of H₂O. *J. Geophys. Res.*, 103(D15):19161–19172, 1998.
- [36] Z. Bozóki, Á. Mohácsi, G. Szabó, Zs. Bor, M. Erdélyi, W. Chen, and F.K. Tittel. Near-infrared diode laser based spectroscopic detection of ammonia: a comparative

- study of photoacoustic and direct optical absorption methods. *Appl. Spectrosc.*, 56(6):715–719, 2002.
- [37] A.G. Bell. On the production and reproduction of sound. *Am. J. Sci.*, 20:305, 1880.
- [38] E.L. Kerr and J.G. Atwood. The laser illuminated absorptivity spectrophone: a method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths. *Appl. Optics*, 7(5):915–921, 1968.
- [39] S.T. Persijn, R.H. Veltman, J. Oomens, F.J.M. Harren, and D.H. Parker. CO laser absorption coefficient for gases of biological relevance: H₂O, CO₂, ethanol, acetaldehyde, and ethylene. *Appl. Spectrosc.*, 54(1):62–71, 2000.
- [40] S. te Lintel Hekkert, M.J. Staal, R.H.M. Nabben, H. Zuckemrann, S. Perijn, L.J. Stal, L.A.C.J. Voeselek, F.J.M. Harren, J. Reuss, and D.H. Parker. Laser photoacoustic trace gas detection, an extremely sensitive technique applied in biological research. *Instrum. Sci. Technol.*, 26(2-3):157–175, 1998.
- [41] G.A. West, J.J. Barrett, D.R. Siebert, and K.V. Reddy. Photoacoustic spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 54(7):797–817, 1983.
- [42] Z. Bozóki, J. Sneider, Z. Gingl, Á. Mohácsi, M. Szakáll, Z. Bor, and G. Szabó. High sensitivity, near-infrared tuneable diode laser based photoacoustic water vapour detection system for automated operation. *Meas. Sci. Technol.*, 10:999 – 1003, 1999.
- [43] J. Sneider, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, M. Szakáll, G. Szabó, and Zs. Bor. Development and application of external-cavity diode laser systems for photoacoustic gas detection. In *Proc. SPIE Vol. 3573., OPTIKA '98: 5th Congress on Modern Optics*, pages 256–259, 1998.

- [44] Á. Mohácsi, M. Szakáll, Z. Bozóki, G. Szabó, and Zs. Bor. High stability external cavity diode laser system for photoacoustic gas detection. *Laser Phys.*, 10(JAN-FEB):373 – 381, 2000.
- [45] Z. Bozóki, J. Sneider, G. Szabó, A. Miklós, M. Serényi, G. Nagy, and M. Fehér. Intracavity photoacoustic gas detection with an external cavity diode laser. *Appl. Phys. B*, 63:399–401, 1996.
- [46] Z. Bozóki, J. Sneider, M. Szakáll, Á. Mohácsi, G. Tóth, Zs. Bor, and G. Szabó. Toward a gas detection instrument based on external cavity diode lasers and photoacoustic detection. In *Proc. SPIE Vol. 3423., 2nd GR-I International Conference on New Laser Technologies and Application*, pages 238–241, 1997.
- [47] J. Sneider, Z. Bozóki, G. Szabó, Zs. Bor, Á. Mohácsi, and M. Szakáll. Toward sub ppm. water vapour detection based on external cavity diode laser and photoacoustic spectroscopy. In *5th International Symposium on Gas Analysis by Tunable Diode Lasers, VDI Berichte 1366*, page 63, 1998.
- [48] J. Sneider, Z. Bozóki, A. Miklós, Zs. Bor, and G. Szabó. On the possibility of combining external cavity diode laser with photoacoustic detector for high sensitivity gas monitoring. *Int. J. Environ. An. Ch.*, 67:253–260, 1997.
- [49] J. Sneider, Z. Bozóki, G. Szabó, and Zs. Bor. Photoacoustic gas detection based on external cavity diode laser light sources. *Opt. Eng.*, 36(2):482–486, 1997.
- [50] Mohácsi Á. *Fotoakusztikus mérőberendezések fejlesztése ipari és környezetvédelmi alkalmazásokra*. PhD thesis, Szeged, 2002.
- [51] Bozóki Z., Mohácsi Á., Szabó G., Puskás S., Szakáll M., and Bor Zs. Eljárás időben változó összetételű metántartalmú gázelegy, elsősorban földgáz, vízgőztartalmának fotoakusztikus elvű meghatározására. P0201751 bejelentési számú magyar szabadalom, 2001.

- [52] P. Hess. *Principles of photoacoustic and photothermal analysis*, volume 46 of *Topics in current physics*. Springer-Verlag, 1989.
- [53] A. Miklós, P. Hess, and Z. Bozóki. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. *Rev. Sci. Instrum.*, 72(4):1937–1955, 2001.
- [54] H.A. Beck, Z. Bozóki, and R. Niessner. Screening of pentachlorophenol-contaminated wood by thermodesorption sampling and photoacoustic detection. *Anal. Chem.*, 72:2171–2176, 2000.
- [55] V. A. Kapitanov, Yu. N. Ponomarev, K. Song, H. K. Cha, and J. Lee. Resonance photoacoustic spectroscopy and gas analysis of gaseous flow at reduced pressure. *Appl. Phys. B*, 73:745–750, 2001.
- [56] G.Z. Angeli, Z. Bozóki, A. Miklós, and A. Lőrincz. Design and characterization of a windowless resonant photoacoustic chamber equipped with resonance locking circuitry. *Rev. Sci. Instrum.*, 62(3):810–813, 1991.
- [57] J. Sneider, Z. Bozóki, M. Szakáll, Á. Mohácsi, G. Szabó, and Zs. Bor. Possible application areas of a diode-laser-based photoacoustic gas detection method. In *Proc. SPIE Vol. 3573., OPTIKA '98: 5th Congress on Modern Optics*, pages 264–267, 1998.
- [58] D. Bicanic et al. *Trace detection in agriculture and biology*, volume 46 of *Topics in current physics*. Springer-Verlag, 1989.
- [59] G.J. Diebold. *Application of the photoacoustic effect to studies of gas phase chemical kinetics*, volume 46 of *Topics in current physics*. Springer-Verlag, 1989.
- [60] A. Petzold and R. Niessner. Photoacoustic soot sensor for in-situ black carbon monitoring. *Appl. Phys. B*, 63:191–197, 1996.

- [61] S. Schaefer, M. Mashni, J. Sneider, A. Miklós, P. Hess, H. Pitz, K.-U. Pleban, and V. Ebert. Sensitive detection of methane with a 1.65 μm diode laser by photoacoustic and absorption spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 66:511–516, 1998.
- [62] M.E. Webber, M. Pshkarsky, and C.K.N. Patel. Fiber-amplifier-enhanced photoacoustic spectroscopy with near-infrared tunable diode lasers. *Appl. Optics*, 42(12):2119–2126, 2003.
- [63] M. Wolff and H. Harde. Photoacoustic spectrometer based on a DFB-diode laser. *Infrared Phys. Techn.*, 41:283–286, 2000.
- [64] M. Naegele and M.W. Sigrist. Mobile laser spectrometer with novel resonant multipass photoacoustic cell for trace-gas sensing. *Appl. Phys. B*, 70:895–901, 2000.
- [65] <http://www.srsys.com/downloads/PDFs/ApplicationNotes/lia.pdf>.
- [66] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical recipes*. University Press, Cambridge, 1992.
- [67] M. Szakáll, Z. Bozóki, M. Krämer, N. Spelten, O. Moehler, and U. Schurath. Evaluation of a photoacoustic detector for water vapor measurements under simulated tropospheric / lower stratospheric conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 35:4881 – 4885, 2001.
- [68] A. Mangold, M. Krämer, O. Möhler, O. Stetzer, S. Schäfers, M. Szakáll, and U. Schurath. Heterogeneous ice nucleation induced by soot particles in the aerosol chamber AIDA. In *European Geophysical Society, XXVII. General Assembly*, 2002.
- [69] Z. Bozóki, M. Szakáll, Á. Mohácsi, G. Szabó, and Zs. Bor. Diode laser based photoacoustic humidity sensors. *Sensor Actuat B-Chem*, 91:219–226, 2003.

- [70] Z. Bozóki, M. Szakáll, Á. Mohácsi, G. Szabó, and Zs. Bor. Diode laser based photoacoustic humidity sensors. In *9th International Meeting on Chemical Sensors, Boston*, page 114, 2002.
- [71] A. Mangold, M. Bläsner, Z. Bozóki, R. Busen, V. Ebert, C. Giesemann, M. Krämer, A. Mohácsi, O. Möhler, H. Saathoff, C. Schiller, N. Sitnikov, N. Spelten, M. Szakáll, H. Teichert, and V. Yushkov. Intercomparison of water vapour detectors under field and defined conditions. *Geophysical Research Abstracts*, 5(EAE03-A-9330, EGS-AGU-EUG, Joint Assembly, Nice 2003), 2003.
- [72] M. Szakáll, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, A. Varga, and G. Szabó. Diode laser based photoacoustic water vapor detection system for atmospheric research. *Appl. Spectrosc.*, 58(7):792–798, 2004.
- [73] A. Miklós, Z. Bozóki, Y. Jiang, and M. Fehér. Experimental and theoretical investigation of photoacoustic-signal generation by wavelength-modulated diode lasers. *Appl. Phys. B*, 58:483–492, 1994.
- [74] R. Arndt. Analytical line shapes for Lorentzian signals broadened by modulation. *J. Appl. Phys.*, 36(8):2522–2524, 1965.
- [75] L.S. Rothman et al. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 edition. *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, 60(5):665–710, 1998.
- [76] A. Schmohl, A. Miklós, and P. Hess. Detection of ammonia by photoacoustic spectroscopy with semiconductor lasers. *Appl. Optics*, 41(9):1815–1823, 2002.
- [77] Szakáll M., Bozóki Z., Mohácsi Á., Szabó G., and Bor Zs. Mérési összeállítás és eljárás gázelegy legalább egy komponense koncentrációjának fotoakusztikus elvű meghatározására. *Benyújtott szabadalom*, 2005.